LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIe. — IIe PARTIE

CINQUANTIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

50
1897

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

Du Docteur QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1897

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIe — IIe PARTIE

Livraison 667 JUILLET Année 1897

DU ROLE DES PEROXYDES DANS LES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION LENTE

Par **M. A. Bach.**

Au cours de mes recherches sur la décomposition de l'acide carbonique et l'assimilation du carbone par les plantes, j'ai eu à envisager l'analogie qu'on se plait à reconnaître entre la matière colorante des parties vertes des plantes, la chlorophylle, et la matière colorante du sang, l'hémoglobine. M. Ad Baeyer, auquel nous devons la célèbre théorie aldéhydique de l'assimilation, avait pris texte de cette analogie pour expliquer le mécanisme de la formation de l'aldéhyde formique dans les plantes en partant de l'acide carbonique. En se basant sur le fait que l'oxyde de carbone n'est pas décomposé dans les plantes, M. Baeyer avait supposé que, sous l'action des rayons solaires, comme sous l'action de la chaleur, l'acide carbonique se décomposerait en oxyde de carbone et oxygène. L'oxyde de carbone ainsi formé serait fixé par la chlorophylle qui, comme l'hémoglobine, aurait la propriété de former un dérivé oxycarboné. Ce dérivé oxycarboné serait ensuite décomposé par l'hydrogène à l'état naissant avec formation d'aldéhyde formique et régénération de chlorophylle (1).

L'examen des données que nous possédons actuellement sur la nature chimique et les fonctions physiologiques de la chlorophylle et de l'hémoglobine m'a démontré qu'aucune analogie ne saurait être établie entre ces deux corps. Comme je l'ai indiqué ailleurs, cette analogie n'a du reste rien à voir avec le véritable mécanisme de la décomposition de l'acide carbonique dans les plantes. Le seul intérêt qu'elle offre réside dans la preuve qu'on serait tenté d'en tirer à l'appui de l'origine commune du règne animal et du règne végétal. Mais c'est en cherchant à me former une opinion sur l'analogie en question que j'ai été amené à étudier le rôle physiologique de l'hémoglobine et les phénomènes d'oxydation qui se passent dans l'organisme animal. De là est né le travail qu'on va lire.

I. — De l'origine de l'oxygène actif dans l'organisme animal

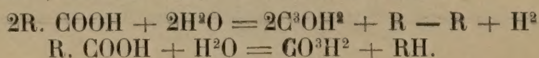
La vie animale se caractérise au point de vue chimique par des processus d'oxydation très intenses. On sait que les aliments organiques — graisses, hydrates de carbone, matières albuminoïdes — qui entrent dans le système animal, y sont complètement oxydés en un espace de temps relativement court Deux faits également bien établis, mais qui sont en opposition directe l'un avec l'autre, font du mécanisme de ces oxydations un des problèmes les plus difficiles de la chimie biologique. D'une part, en dehors de l'organisme, les substances organiques qui lui servent d'aliments ne sont que très peu attaquées par l'oxygène libre à la température ordinaire ; pour les oxyder, il faut avoir recours à l'oxygène à l'état naissant ou actif. D'autre part, l'oxygène qui circule dans le système se dégage de sa combinaison avec l'hémoglobine à l'état moléculaire ou passif et ne possède pas plus d'énergie oxydante que l'oxygène de l'air. Il est évident que pour effectuer les oxydations énergiques qui constituent la base de la plupart des fonctions vitales, l'organisme doit avoir à sa disposition une source abondante d'oxygène actif, en d'autres termes, il doit posséder le moyen de rendre actif l'oxygène qu'il emprunte à l'atmosphère.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer le mécanisme de cette transformation

(1) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, t. III, p. 363.

de l'oxygène passif en oxygène actif. Je ne m'arrêterai qu'à l'hypothèse de Hoppe-Seyler, non seulement parce que c'est la seule qui semble s'appuyer sur des preuves expérimentales plus ou moins probantes, mais encore parce que la plupart des autres hypothèses lui empruntent son idée fondamentale.

En étudiant les processus de putréfaction, Hoppe-Seyler (1) a constaté que ces processus sont accompagnés de réductions très puissantes. En se basant sur le fait que la putréfaction des formiates, des lactates et des glycérates donne lieu à un dégagement d'oxygène, il suppose que c'est à l'hydrogène à l'état naissant qu'il faut attribuer les réductions observées. Lorsqu'un acide organique, c'est-à-dire contenant le groupe carboxyle, s'hydrate en éliminant de l'acide carbonique, comme cela a lieu dans toutes les fermentations, l'hydrogène du groupe carboxyle doit ou bien se dégager à l'état libre, ou bien s'unir au radical de l'acide :



$$2R.COOH + 2H^2O = 2C^3OH^2 + R - R + H^2$$
$$R.COOH + H^2O = CO^3H^2 + RH.$$

Dans un cas, comme dans l'autre, l'hydrogène se trouve à un moment donné à l'état naissant.

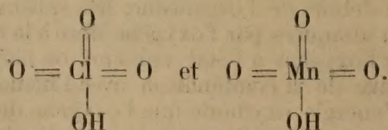
A côté des réductions, les processus de putréfaction, comme les fermentations en général, se manifestent par des phénomènes d'oxydation. Hoppe-Seyler cherche à ramener ceux-ci à la même cause que les phénomènes de réduction, c'est-à dire à l'action réductrice de l'hydrogène à l'état naissant. D'après lui, l'hydrogène à l'état naissant est capable de réduire l'oxygène lui-même au même titre que tous les autres corps susceptibles d'être réduits. La réduction de l'oxygène a lieu de telle sorte que l'hydrogène à l'état naissant scinde la molécule d'oxygène en ses atomes dont il fixe l'un pour former de l'eau, tandis que l'autre est mis en liberté et acquiert de ce fait des propriétés oxydantes très énergiques.

Assimilant la vie à un processus de fermentation, Hoppe-Seyler admet que les oxydations dont l'organisme animal est le siège sont déterminées par la même cause que celles que l'on observe dans la putréfaction : elles sont la conséquence indirecte de l'action réductrice de l'hydrogène. Le dédoublement de la molécule d'oxygène sous l'influence de l'hydrogène à l'état naissant constitue donc, d'après Hoppe-Seyler, la véritable source de l'oxygène actif dans l'organisme.

Comme je l'ai dit plus haut, la prétendue analogie entre la chlorophylle et l'hémoglobine m'a conduit à étudier les phénomènes d'oxydation qui se passent dans l'organisme animal. Remontant de ceux-ci aux phénomènes d'oxydation lente en général et complétant par des faits nouveaux les données déjà acquises, je suis arrivé à en dégager une règle qui semble s'appliquer à toute oxydation produite par l'oxygène passif à la température ordinaire, quelle que soit d'ailleurs la nature chimique du corps qui s'oxyde. Cette règle a pour base la transformation de l'oxygène passif en oxygène actif par la formation intermédiaire de peroxydes.

II. — Nature et mode de formation des peroxydes

Par le nom de peroxydes on désigne indifféremment les oxydes contenant le maximum d'oxygène et les oxydes renfermant de l'oxygène actif et pouvant être rapportés au type de l'eau oxygénée HO — OH. L'un n'entraîne pas nécessairement l'autre. Il existe une foule de composés très oxygénés qui ne renferment point d'oxygène actif. D'autre part, certains corps, comme le potassium, peuvent donner une série de composés oxygénés contenant tous de l'oxygène actif, Dans ce travail, je réserve le nom de peroxydes aux seuls composés fonctionnant comme l'eau oxygénée, et caractérisés par la présence d'au moins un groupe — O — O — Ce dernier critérium semble ne pas souffrir d'exception. Quelque grand que soit le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans un corps, du moment que ces atomes ne sont pas liés entre eux, le corps ne donne pas les réactions qui caractérisent les peroxydes. L'acide perchlorique et l'acide permanganique renferment chacun quatre atomes d'oxygène, et si l'on donnait au chlore et au manganèse leurs valences usuelles, il faudrait nécessairement admettre que les atomes d'oxygène sont liés entre eux dans ces composés, et que ceux-ci doivent fonctionner comme peroxydes. Mais on a reconnu depuis longtemps que, dans l'acide perchlorique et dans l'acide permanganique, le chlore et le manganèse fonctionnent comme éléments heptavalents :

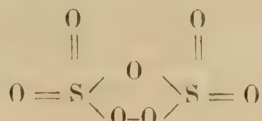


Ces acides ne renferment donc pas de groupe — O — O — et ne se comportent pas comme des peroxydes.

De même, dans l'acide sulfurique, le soufre fonctionne comme élément hexavalent. En consé-

(1) *Pflüger's Archiv. f. d. ges. Physiologie*, 1876, p. 1, *Zeitschrift f. Physiologische Chemie*, t. II, p. 1.

quence, l'acide sulfurique ne renferme pas d'atomes d'oxygène liés entre eux. Mais, dans l'anhydride persulfurique



et l'acide persulfurique découverts par M. Berthelot, le groupe O–O fait apparition et, avec lui, apparaît dans ces composés la fonction peroxyde.

Ainsi qu'on le verra par la suite, cette définition des peroxydes conduit à une interprétation très simple du mode de formation de cette classe de composés chimiques.

On sait depuis longtemps que l'oxydation lente de certaines substances en présence d'eau donne lieu à la formation d'eau oxygénée. Mais, de tous les expérimentateurs qui ont eu à s'occuper de ce phénomène, M. Traube (1) est, à ma connaissance, le seul qui lui ait attribué un rôle défini dans l'oxydation des substances « autoxydables » par l'oxygène passif. Ayant été amené à supposer que les peroxydes formés par l'oxydation de différentes substances aisément oxydables pourrait bien être la source de l'oxygène actif dans l'organisme animal, j'ai cherché avant tout à me rendre compte jusqu'à quel point la formation de peroxydes est un facteur normal de tout phénomène d'oxydation lente. A cet effet, j'ai examiné un certain nombre de substances qui ont subi l'action plus ou moins prolongée de l'oxygène de l'air à la température ordinaire et avec ou sans le concours de la lumière. Pour déceler la présence de peroxydes, je me suis servi des trois réactifs suivants qui donnent des résultats absolument sûrs :

1° *Sulfate titanique.* — Je le prépare en faisant digérer, pendant vingt-quatre heures et à la température ordinaire, 1 gramme d'acide titanique avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, étendant d'eau de manière à former 100 centimètres cubes et filtrant sur de l'amiante. En présence d'eau oxygénée ou de peroxydes fonctionnant comme l'eau oxygénée, la solution incolore prend une coloration jaune brun.

2° *Sulfate hypovanadique.* — 1 gramme d'acide vanadique est dissous dans 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, et la solution rouge foncé obtenue est étendue d'eau de manière à avoir 100 centimètres cubes. Par l'addition d'eau, la coloration rouge fait place à une coloration bleue fugace, et la solution devient finalement verte. Cette solution est très stable. En présence de peroxydes, elle se colore en rouge brun plus ou moins prononcé.

3° *Bichromate de potasse,-aniline-acide oxalique.* — C'est le réactif que j'ai proposé pour la recherche de l'eau oxygénée dans les plantes (2). Il contient par litre 0 gr. 03 de bichromate de potasse et cinq gouttes d'aniline. En présence d'eau oxygénée et d'une goutte d'une solution à 5 $^0/_0$ d'acide oxalique, il se produit une coloration rose plus ou moins violacée.

Les corps suivants, dont quelques-uns provenaient d'une vieille collection de produits purs, ont donné les réactions des peroxydes :

Alcools. — Alcool méthylique, alcool éthylique, alcool isopropylique, glycérine.

Aldéhydes. — Aldéhyde formique, aldéhyde acétique, aldéhyde benzoïque.

Cétones. — Acétone.

Acides organiques. — Acide acétique, acide oxalique, acide tartrique.

Oxydes organiques. — Oxyde d'éthyle, oxyde d'acétyle.

Amines. — Diméthylaniline, diéthylaniline, phénylhydrazine.

Amides. — Formiamide, acétamide.

Phénols. — Phénol, résorcine, pyrocatéchine, tannin, pyrogallol.

Hydrocarbures. — Benzine, pétrole.

Essences. — Essence de térébenthine, essence de canelle.

Matières sucrées. — Glucose.

Alcaloïdes. — Sulfate de quinine, acétate de morphine, brucine, strychnine.

Corps simples. — Métalloïdes : phosphore, hydrogène naissant. Le phosphore a été exposé à l'air en lames minces en partie submergées dans l'eau. L'expérience avec l'hydrogène naissant sera décrite plus loin. Métaux : sodium, potassium, zinc, fer, cuivre, plomb. Le sodium et le potassium ont été exposés à l'air en lames minces en hiver, par un temps très sec et froid. Avec le potassium, j'ai pu observer quelquefois la formation de taches jaunes de tétroxyde. Le zinc a été agité avec de l'eau et de l'air et le liquide non filtré a été essayé par les réactifs Le fer, le cuivre et le plomb ont été agités avec de l'air et de l'eau faiblement acidulée par l'acide sulfurique.

On voit que presque toutes les classes de corps chimiques sont susceptibles de former des peroxydes en s'oxydant à l'air. Les peroxydes semblent donc constituer un terme normal de l'oxydation des matières plus ou moins oxydables, quelle que soit d'ailleurs la nature chimique de celles-ci. Diverses hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène.

(1) *Berichte*, 1882, p. 689. — (2) *Moniteur scientifique*, 1895, p. 154.

Schoenbein admet que chaque corps qui se combine à l'oxygène décompose celui-ci en deux modifications : l'ozone (oxygène négatif) qui est caractérisé par sa grande activité chimique, et l'autozone (oxygène positif) dont la puissance oxydante est beaucoup moins grande. Le premier se combine au corps oxydable, tandis que le second oxyde l'eau en formant de l'eau oxygénée. Les travaux de Weltzien et surtout ceux de M. Berthelot (1) ont démontré que la théorie de Schoenbein est dénuée de tout fondement et qu'il n'existe aucune différence entre les atomes qui composent la molécule d'oxygène.

Brodie (2), qui a étudié la formation des peroxydes, est d'avis que ce phénomène s'explique le plus facilement en admettant que la molécule d'oxygène se compose de deux atomes polarisés qui peuvent se fixer sur deux corps différents. C'est la théorie de Schoenbein légèrement modifiée.

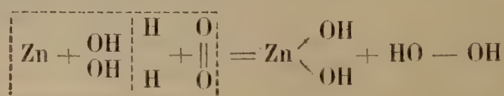
De ses recherches sur l'oxydation de l'essence de térébenthine, M. O. Loew (3) tire la conclusion que cette substance peut dédoubler la molécule d'oxygène et qu'il existe, à côté de l'oxygène passif, deux modifications d'oxygène actif : $O^2 + O$ (ozone) et O (atomes d'oxygène libres).

Hoppe-Seyler (4) explique la formation de l'eau oxygénée en admettant que les substances aisément oxydables peuvent dédoubler la molécule d'oxygène dont elles fixent un atome, tandis que l'autre atome peut oxyder l'eau, à défaut d'autres substances oxydables.

Toutes ces hypothèses ont pour base l'oxydation de l'eau par l'oxygène actif, supposition très peu probable et ne s'appuyant même pas sur une ombre de preuve expérimentale. Bien au contraire, tous les faits connus tendent à montrer que l'eau est un corps absolument inoxydable.

Moritz Traube (5) donne sur la formation de l'eau oxygénée une hypothèse qui, à première vue paraît plus rationnelle que les précédentes, mais à mon avis, il intervertit le rôle des facteurs qui entrent en jeu lors de l'oxydation d'un corps oxydable par l'oxygène actif.

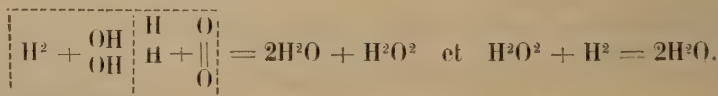
En se basant sur le fait que l'oxydation des corps même très aisément oxydables semble n'avoir pas lieu en l'absence totale d'eau (dans une atmosphère d'air complètement sec, le sodium et le potassium conservent leur éclat métallique, etc.), Traube ramène tous les phénomènes d'oxydation à la décomposition de la molécule d'eau qui serait plus facile à décomposer que la molécule d'oxygène. Suivant leur atomicité, les corps oxydables fixent un ou plusieurs groupes oxhydryle provenant de l'eau, qu'ils décomposent, tandis que l'hydrogène mis en liberté se fixe sur une molécule d'oxygène pour former de l'eau oxygénée. Celle-ci réagit ensuite avec une nouvelle portion de la substance oxydable pour donner de l'eau et l'oxyde correspondant. Ainsi, par exemple, pour l'oxydation du zinc, on aura :



$$Zn + \begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = Zn\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + HO - OH$$

et $Zn + H^2O^2 = Zn(OH)^2$.

On voit donc que, suivant Traube, l'oxygène libre qui entre en réaction oxyde en premier lieu, non pas la matière oxydable, mais l'hydrogène que celle-ci déplace de l'eau. Ce n'est qu'en second lieu que l'oxygène se fixe sur la matière oxydable par l'intermédiaire de l'eau oxygénée formée. Le zinc pur n'agit ni sur l'oxygène seul, ni sur l'eau seule. Mais il peut décomposer celle-ci, lorsque l'affinité de l'oxygène libre pour l'hydrogène de l'eau (?) lui vient en aide. En conformité avec cette manière de voir, Traube va même jusqu'à admettre que l'oxydation de l'hydrogène s'effectue suivant l'équation :



$$H^2 + \begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = 2H^2O + H^2O^2 \quad \text{et} \quad H^2O^2 + H^2 = 2H^2O.$$

Le fait qui sert de point de départ à l'hypothèse de Traube, à savoir que la présence d'eau est indispensable pour tout phénomène d'oxydation, est exact, mais il ne comporte pas nécessairement les conséquences que Traube cherche à en tirer. On peut admettre avec la même apparence de raison que l'eau joue dans l'oxydation non pas un rôle chimique, mais un rôle physique. Le potassium et le sodium conservent, dans l'air parfaitement sec, leur éclat métallique. Ne pourrait-on pas supposer qu'ils se recouvrent dans ces conditions d'une couche très mince d'oxyde anhydre qui protège le métal contre l'action de l'oxygène ? Cette couche peut être tellement mince que l'éclat métallique n'en est que très peu modifié.

Il me semble d'ailleurs que Traube amène lui-même son hypothèse *ad absurdum* en admettant que l'eau est nécessaire pour l'oxydation de l'hydrogène. Si, comme il l'a expliqué à propos

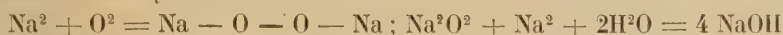
---

(1) *Annales de Ch. et de Phys.*, t. XXI, 1880, p. 146. — (2) *Journ. of the Chem. Soc.*, série II, t. I, p. 316. — (3) *Berichte*, 1873, p. 108. — (4) *Zeitsch. f. Physiolog. Ch.* t. X, p. 35. — (5) *Berichte*, t. XXI, p. 418.

de l'oxydation du zinc, c'est avec le concours de l'affinité de l'oxygène pour l'hydrogène de l'eau que le zinc décompose celle-ci, la même interprétation appliquée à l'oxydation de l'hydrogène nous conduirait à la conclusion que l'oxygène a plus d'affinité pour l'hydrogène de l'eau que pour l'hydrogène naissant et que celui-ci décompose l'eau pour mettre en liberté l'hydrogène.

L'étude des faits relatifs à l'oxydation lente des corps aisément oxydables et à la formation d'eau oxygénée m'a conduit à une conception qui me paraît beaucoup plus rationnelle et plausible que les hypothèses exposées plus haut.

L'oxygène libre ou moléculaire, $O = O$, étant un corps très passif, ne peut contracter des combinaisons que lorsque l'énergie nécessaire pour disjoindre ses atomes lui est fournie du dehors. Dans le cas de corps difficilement oxydables, c'est-à-dire, qui se trouvent dans un équilibre stable et ne possèdent pas beaucoup d'énergie disponible, le concours d'une énergie étrangère — chaleur, lumière, électricité — est indispensable pour que l'oxydation se produise. Mais dans le cas de corps aisément oxydables, qui se trouvent dans un équilibre instable et dont les atomes sont animés d'un mouvement vibratoire très intense, l'énergie propre du corps qui se trouve au contact de l'oxygène suffit déjà pour faire sortir celui-ci de son état passif. Le passage de l'oxygène de l'état passif à l'état actif ne saurait être conçu autrement que comme une dislocation de sa molécule, une rupture des liaisons entre les atomes qui composent celle-ci. Il est évident que, pour rompre une de ces liaisons et transformer $O = O$ en $— O — O —$, il faut moins d'énergie que pour transformer la molécule en atomes libres, $O = O$ en $— O —$ et $— O —$. Etant donné que l'énergie disponible du corps oxydable est nécessairement limitée, c'est le premier cas qui se présentera le plus fréquemment comme exigeant une dépense moindre d'énergie. Il en résulte que lorsqu'un corps s'oxyde à l'air en vertu de sa propre énergie, il fixe tout d'abord le groupement $— O — O —$, c'est à-dire, il commence par former un peroxyde. Ce n'est qu'en deuxième lieu que, sous l'influence de l'énergie de la portion non encore attaquée du corps oxydable, se produit la rupture de la seconde liaision qui unit encore les atomes d'oxygène et que le peroxyde se transforme en oxyde :

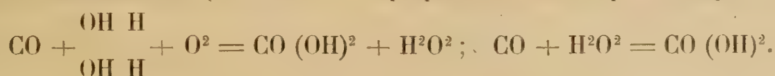


$$Na^2 + O^2 = Na — O — O — Na \, ; \; Na^2O^2 + Na^2 + 2H^2O = 4 \, NaOH$$

On voit que la formation des peroxydes, et par conséquent de l'eau oxygénée lors de l'oxydation lente de différents corps chimiques, s'explique d'une manière très simple en admettant que la molécule d'oxygène n'est pas scindée, dès le début de l'oxydation, en ses atomes, mais que ceux-ci restent encore unis par une valence. Comme conséquence, les corps qui s'oxydent dans les conditions indiquées plus haut doivent toujours former des peroxydes en premier lieu. C'est pourquoi les peroxydes sont tellement répandus (1).

Lorsque l'oxydation des corps se produit à température élevée, c'est à-dire lorsqu'il y a combustion vive, les molécules d'oxygène doivent en majeure partie être dissociées en leurs atomes. Mais là où la température est moins élevée, des groupements $— O — O —$ peuvent subsister et donner lieu à la formation de peroxydes. C'est ainsi que lorsqu'on dirige une flamme d'hydrogène, de gaz de houille ou d'oxyde de carbone dans une capsule contenant de l'eau et bien refroidie, il est facile de constater par les réactifs appropriés la production de peroxydes.

Je crois utile de donner ici quelques indications sur le peroxyde qui se forme dans la combustion de l'oxyde de carbone. Suivant Traube, ce peroxyde ne serait autre que l'eau oxygénée. Comme dans les autres cas d'oxydation, il en explique la formation par les équations suivantes :



$$CO + \begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix} + O^2 = CO\,(OH)^2 + H^2O^2 \, ; \; CO + H^2O^2 = CO\,(OH)^2.$$

Il me semble que la marche de l'oxydation de l'oxyde de carbone aux températures élevées s'explique beaucoup plus simplement en admettant l'interprétation que j'ai donnée plus haut des phénomènes d'oxydation Si l'énergie calorique de la flamme est suffisante pour dédoubler la molécule d'oxygène en atomes libres, la molécule d'oxyde de carbone peut fixer directement un atome d'oxygène pour former une molécule d'anhydride carbonique ou oxyde de carbonyle. Mais, dans les parties moins chaudes de la flamme, la molécule d'oxygène peut être incomplètement dissociée, et des groupements $— O — O —$ peuvent venir se fixer sur l'oxyde de carbone pour

(1) Le fait que l'eau oxygénée se rencontre partout où il y a oxydation avait déjà été énoncé par Wurster Il l'avait constaté à l'aide de son réactif, la tétraméthylparaphénylènediamine qui est d'une sensibilité fabuleuse. C'est cette sensibilité même qui lui a suscité des objections. Bokorny a trouvé que l'eau pure agitée à l'air donnait déjà la réaction que Wurster attribuait à l'eau oxygénée A l'époque où j'ai fait mes recherches sur l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes (*Moniteur Scientifique*, 1894), l'argument de Bokorny me paraissait décisif. Mais je crois maintenant que le résultat obtenu par Bokorny devait être attribué à l'oxydation des matières organiques que l'eau renferme toujours. Un phénomène analogue a été observé par M. Otto (*Comptes rendus*, 7 déc. 1896) qui a constaté que l'ozone donnait au contact de l'eau la même fluorescence qu'avec les corps organiques. Suivant M. Otto, cette fluorescence est due à la présence de matières organiques dans l'eau distillée.

former l'anhydride percarbonique ou peroxyde de carbonyle $O = C\langle{}^{O}_{O}|$. C'est ce peroxyde qui donne les réactions que Traube attribue à l'eau oxygénée.

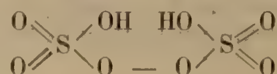
Comme j'attache une très grande importance au rôle que l'anhydride percarbonique joue dans l'assimilation du carbone par les plantes, et peut-être aussi dans les phénomènes d'oxydation qui se passent dans l'organisme animal et végétal, je cherche depuis longtemps à combiner une réaction qui permette de caractériser ce peroxyde. Je n'y suis pas encore arrivé à mon entière satisfaction, mais je crois intéressant de relater les résultats obtenus jusqu'à présent.

Dans mes expériences, je dirigeais une flamme d'oxyde de carbone dans une capsule contenant un peu d'eau et placée dans un mélange réfrigérant. Sur le liquide saturé de produits de combustion et qui donnait les réactions des peroxydes, je faisais agir différentes substances oxydables en vue d'obtenir une réaction colorée caractéristique. J'ai constaté de cette manière qu'en ajoutant à ce liquide une goutte d'une solution étendue de potasse caustique et une goutte d'une solution de chlorure de cobalt, il se formait une solution verte qui laissait déposer au bout d'un certain temps un précipité de même couleur. Ce précipité ne ressemblait à aucun des composés cobaltiques connus. Lavé à l'eau glacée, il était exempt de potassium, mais contenait de l'oxygène actif et de l'acide carbonique. En ajoutant à une solution d'eau oxygénée saturée d'acide carbonique une goutte d'une solution étendue de potasse et une goutte d'une solution cobaltique, j'ai obtenu exactement le même résultat. Il était très probable que le composé vert était du percarbonate de cobalt.

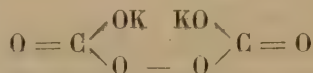
Dernièrement, MM. Constam et von Hausen ont découvert un nouvel agent oxydant, le « *percarbonate de potasse* », qu'ils préparent en soumettant à l'électrolyse des solutions froides et concentrées de carbonate de potasse (1). Grâce à l'obligeance de MM. Constam et von Hausen qui ont bien voulu mettre à ma disposition une certaine quantité de leur très intéressant produit, j'ai pu comparer les réactions de ce dernier avec celles du peroxyde qui se forme dans la combustion de l'oxyde de carbone. Dissous dans l'eau glacée et traité par une solution de chlorure de cobalt, le percarbonate de potasse fournit exactement le même précipité vert que le produit de combustion de l'oxyde de carbone. J'ai préparé une certaine quantité de ce composé qui, lavé à l'eau glacée et séché dans le vide présente une masse vert foncé à cassure brillante. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage de l'oxygène et de l'anhydride carbonique, et donne une solution rose de chlorure de cobalt. L'étude de cette réaction n'est pas encore terminée ; mais dès à présent, il paraît certain que c'est bien le peroxyde de carbonyle $O = C\langle{}^{O}_{O}|$ qui se forme dans la combustion de l'oxyde de carbone.

J'ajouterai encore quelques mots sur la constitution probable de l'acide « percarbonique ». MM. Constam et von Hausen attribuent à leur produit la formule $C^2O^6K^2$, très probablement par analogie avec l'acide persulfurique et les persulfates. Car jusqu'à présent, ils n'ont pas réussi à obtenir le percarbonate de potasse à l'état pur.

On assigne généralement à l'acide persulfurique la formule



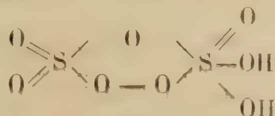
On peut donc admettre que le percarbonate de potasse a pour formule



Mais, ainsi que l'a démontré Traube (2) l'acide persulfurique est une combinaison, sinon un mélange, de peroxyde de sulfuryle $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>S\langle{}^{O}_{O}|$ et d'acide sulfurique. Par un procédé très élégant, il a réussi à séparer ces deux produits. Lorsqu'on traite l'acide persulfurique par la baryte, il se forme du sulfate de baryte et il se dégage de l'oxygène. Mais si l'on ajoute à l'acide persulfurique du phosphate de baryte, l'acide sulfurique se précipite à l'état de sulfate de baryte, et le peroxyde de sulfuryle reste dissous dans l'acide phosphorique mis en liberté. En dosant dans la solution filtrée l'oxygène actif par le permanganate de potasse, et l'anhydride sulfurique par le chlorure de baryum, Traube a trouvé, dans plusieurs expériences concordantes, que le rapport entre ces deux parties constitutives est de 5 parties SO^3 pour 1 partie d'oxygène actif.

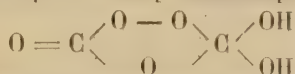
(1) Voir *Mercure Scientifique*, mars 1897. — (2) *Berichte*, 1889, p. 1878.

L'acide persulfurique doit donc renfermer le peroxyde de sulfuryle tout formé, et sa constitution répond probablement à la formule :



Il se forme par la fixation de l'ion SO^4 (peroxyde de sulfuryle) sur l'acide sulfurique.

Par analogie avec l'acide persulfurique, l'acide percarbonique doit être représenté par la formule



qui tient compte de l'existence du peroxyde de carbonyle. L' « acide percarbonique » de MM. Constam et von Hausen n'est donc probablement autre chose qu'un composé intermédiaire entre l'acide carbonique CO^3H^2 et le véritable acide percarbonique CO^4H^2, et résulte de l'union d'une molécule d'anhydride percarbonique et d'une molécule d'acide carbonique.

Bien que très peu stable, le peroxyde de carbonyle peut parfaitement exister à l'état libre, de même que le peroxyde de sulfuryle. Ce fait ressort clairement de l'expérience suivante :

Dans une éprouvette très haute et étroite, j'ai introduit 2 grammes de percarbonate de potasse, un demi-gramme d'acide phosphorique et, après avoir rempli l'éprouvette d'éther, j'y ai laissé tomber deux ou trois gouttes d'eau. Dès que l'eau a gagné le fond, il s'est produit une vive réaction avec dégagement de gaz. On peut modérer jusqu'à un certain point la réaction en plaçant l'éprouvette dans un mélange réfrigérant. En traversant la couche épaisse d'éther, le gaz dégagé s'y est dissous en grande partie. L'éther, qui dissout très facilement l'eau oxygénée et l'acide perchromique, paraît aussi être un excellent dissolvant du peroxyde de carbonyle.

La solution éthérée a été décantée, rapidement filtrée et traitée par une solution de potasse alcoolique. Il s'est formé immédiatement un précipité blanc bleuté qui a été séparé par le filtre et séché dans le vide. La substance obtenue était à tous les points de vue identique avec le percarbonate de potasse. Pour que celui-ci ait pu ainsi être régénéré, il faut que l'acide percarbonique ait été retenu intact par l'éther.

Après avoir étudié la nature et le mode de formation des peroxydes, je passe à l'examen du rôle qu'ils peuvent jouer dans l'oxydation des corps difficilement oxydables par l'oxygène passif.

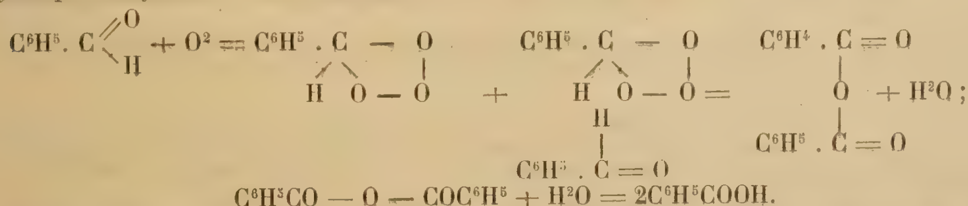
III. — Oxydation des matières difficilement oxydables par l'oxygène passif en présence de matières facilement oxydables

Comme il a été indiqué plus haut, les peroxydes résultant de la fixation, par la matière oxydable, de molécules d'oxygène incomplètement dissociées, se détruisent en presque totalité en oxydant de nouvelles portions de la matière oxydable. L'oxydation lente du sodium, par exemple, peut être représentée par les équations suivantes :



$$Na^2 + O^2 = Na - O - O - Na \; ; \; Na^2O^2 + Na^2 = 2Na^2O \; ; \; 2Na^2O + 2H^2O = 4NaOH.$$

Pour l'aldéhyde benzoïque, dont on connaît depuis longtemps la tendance à former des peroxydes par l'oxydation à l'air, on aura ;



$$C^6H^5CO - O - COC^6H^5 + H^2O = 2C^6H^5COOH.$$

Suivant la règle générale, le peroxyde formé par l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque est réduit par une nouvelle molécule d'aldéhyde. Il y a élimination d'eau et formation d'oxyde de benzoyle qui fixe à son tour les éléments de l'eau pour donner deux molécules d'acide benzoïque.

Je ferai remarquer en passant que l'interprétation que je donne du mode d'oxydation des aldéhydes par l'oxygène passif me paraît beaucoup plus conforme aux faits que celle qui est généralement admise. On suppose qu'il y a d'abord hydratation de l'aldéhyde, et ensuite oxydation de deux atomes d'hydrogène par l'oxygène de l'air :



$$C^6H^5CHO + H^2O = C^6H^5CH(OH)^2 \; ; \; C^6H^5CH(OH)^2 + O = C^6H^5COOH + H^2O.$$

Ou bien on admet encore (Nasse), que l'aldéhyde commence par décomposer l'eau en en fixant le groupe oxhydryle et mettant en liberté l'hydrogène qui, avec celui du groupe aldéhyde, est oxydé par l'oxygène libre :



$$C^6H^5CHO + H^2O = C^6H^5COOH + H^2 \; ; \; H^2 + O = H^2O.$$

Le premier cas implique l'oxydation d'un atome d'hydrogène oxhydrylique par l'oxygène; le second implique la décomposition de l'eau par l'aldéhyde avec mise en liberté d'hydrogène. Les deux cas sont également peu probables.

Donc, si la matière oxydable se trouve en excès, les peroxydes résultant de la fixation de groupes — O — O — par celle-ci, se détruisent en l'oxydant. Contenant de l'oxygène actif, les peroxydes possèdent une énergie oxydante suffisamment grande pour que, mis en présence de matières difficilement oxydables, ils les oxydent au même titre que les matières facilement oxydables. L'acide sulfindigotique est un corps difficilement oxydable qui n'est pas attaqué par l'oxygène de l'air. Mais, si, à la solution d'indigo, on ajoute de l'essence de térébenthine et qu'on agite le mélange à l'air, l'indigo est transformé en isatine. Dans une expérience, j'ai fait passer un courant d'air pur dans 15 centimètres cubes d'une solution à 0,1 $^0/_0$ d'indigo additionnée de 2 centimètres cubes d'essence de térébenthine pure et fraîchement distillée. Au bout de vingt-cinq minutes, l'indigo était totalement oxydé. La même solution d'indigo, abandonnée avec de l'essence de térébenthine dans un flacon plein et bien bouché, est restée inaltérée. Avec l'aldéhyde benzoïque pur et fraîchement distillé et la solution d'indigo, on obtient exactement le même résultat qu'avec l'essence de térébenthine.

L'hydrogène à l'état naissant, dégagé par une lame de palladium hydrogéné, exerce sur l'oxydation de l'indigo, par l'oxygène de l'air, la même action que l'essence de térébenthine et l'aldéhyde benzoïque. C'est ce dernier fait que Hoppe-Seyler considère comme une preuve décisive à l'appui de son hypothèse du dédoublement de la molécule d'oxygène par l'hydrogène naissant.

Le rôle que les matières aisément oxydables jouent dans l'oxydation par l'oxygène passif des matières difficilement oxydables ne peut s'expliquer que de deux manières :

Ou bien il faut admettre, comme je l'ai exposé plus haut, que les matières aisément oxydables forment des peroxydes qui agissent par leur oxygène disponible sur les matières difficilement oxydables ;

Ou bien il faut admettre avec Hoppe-Seyler, que les matières aisément oxydables scindent à la manière de l'hydrogène à l'état naissant, la molécule d'oxygène en ses deux atomes dont elles fixent l'un pour former des oxydes, tandis que l'autre — *véritable oxygène actif* — peut produire les oxydations les plus énergiques.

L'étude approfondie des faits qui servent de base expérimentale à la théorie de Hoppe-Seyler m'a démontré que, loin de corroborer cette théorie, ils l'infirment dans ses parties les plus essentielles. Voici les principaux de ces faits :

L'hydrogène à l'état naissant, dégagé par une lame de palladium hydrogéné, provoque, en s'oxydant lui-même à l'air, des oxydations très énergiques : il oxyde l'indigo en isatine, la benzine en phénol, l'ammoniaque en acide azoteux, met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, etc. Le sodium métallique exposé en lames minces à l'air, en présence d'éther de pétrole (fraction bouillant de 65 à 75°) oxyde les hydrocarbures en acides gras.

Ce sont surtout les expériences de la première catégorie qui ont la plus grande importance pour la théorie du dédoublement de la molécule d'oxygène, attendu qu'elles ont fait l'objet d'une longue discussion scientifique entre Moritz Traube et Hoppe-Seyler (1), discussion qui a semblé tourner entièrement à l'avantage de ce dernier. Au cours de cette discussion, les expériences ont été répétées maintes fois, et placées dans des conditions telles que les conclusions de Hoppe-Seyler semblaient s'imposer.

A la suite de ses expériences, Hoppe-Seyler a pu dire avec quelque apparence de raison : «..... Par là, mon hypothèse est devenue un fait solidement établi et restera comme tel pour tous les temps à venir (2). »

Hoppe-Seyler préparait le palladium hydrogéné en chauffant « modérément » une lame de palladium dans un courant d'hydrogène et laissant refroidir dans le même gaz. Lorsqu'une lame de palladium hydrogéné ainsi préparée était introduite dans une éprouvette contenant une solution « très étendue » d'acide sulfindigotique en solution acide, on observait le phénomène suivant : la partie supérieure du liquide, là où le palladium hydrogéné était en contact avec l'air, prenait, au bout d'un certain temps, une coloration jaunâtre, par suite de l'oxydation de l'indigo en isatine ; le milieu du liquide restait inaltéré, et la partie inférieure se décolorait par suite de la réduction de l'indigo par l'hydrogène naissant En agitant à l'air du palladium hydrogéné avec une solution d'iodure de potassium-amidon, le liquide se colorait immédiatement en bleu. Avec l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, on obtenait dans les mêmes conditions de l'acide azoteux identifié à l'aide de la diphénylamine et du sulfate ferreux en présence d'acide sulfurique. Avec la benzine, on observait la formation de phénol qui pouvait être isolé à l'état de bibromophénol.

(1) Voir *Berichte*, 1879, t. XII, p. 1551 ; 1883, t XVI, pp. 117 et 1917 ; t. XXII, p. 2215. Traube. *ibid.*, 1882, t. XV, p. 689 ; t. XVI, 1883, pp. 123 et 1201 ; t. XVIII, 1885, pp. 1877 à 1900 ; t. XXII, 1889, p. 1496.

(2) *Zeitschrift für physiol. Chem.* t. X, p. 35.

Au sujet de ces expériences, Traube a fait remarquer que Hoppe-Seyler n'a pas tenu compte d'un facteur important, à savoir : que l'oxydation de l'hydrogène naissant donne toujours lieu à la formation d'eau oxygénée. C'est à celle-ci, et non à des atomes d'oxygène libre, qu'il fallait attribuer les oxydations observées par Hoppe-Seyler.

A cette objection, Hoppe-Seyler a répondu par une série d'arguments et d'expériences qui semblaient tout à fait décisifs. Il a fait ressortir que l'eau oxygénée est un corps relativement passif qui n'a même pas, à un degré éloigné, l'énergie oxydante qui caractérise le véritable oxygène actif (atomes libres). En solution très étendue, elle n'agit point sur l'indigo. En outre, étant donné que le palladium décompose l'eau oxygénée avec mise en liberté d'oxygène *moléculaire*, on ne peut guère s'attendre à ce que ce peroxyde — en admettant qu'il se forme — puisse oxyder l'indigo. Hoppe-Seyler a d'ailleurs constaté que, quelque long que fût l'espace de temps pendant lequel on agite le palladium hydrogéné avec de l'eau et de l'air — cinq minutes, quinze minutes, une demi-heure ou une heure — la quantité d'eau oxygénée formée ne dépassait point 2 milligrammes par litre. Le maximum qu'il ait jamais obtenu en se plaçant dans les meilleures conditions possibles, était de 6 milligrammes H^2O^2 par litre. Ce n'était pas cette quantité minime d'eau oxygénée qui eût pu produire les oxydations énumérées plus haut.

En poursuivant ses recherches, Hoppe-Seyler a montré, par une expérience élégante, que l'oxydation de l'indigo était déterminée, non par la quantité d'eau oxygénée en présence, mais bien par la quantité d'hydrogène naissant fourni par le palladium hydrogéné. En plaçant des lames de palladium plus ou moins chargées d'hydrogène dans des solutions d'indigo additionnées de quantités variables d'eau oxygénée, il a trouvé que les lames le plus chargées d'hydrogène produisaient l'oxydation la plus rapide, indépendamment de la quantité d'eau oxygénée contenue dans les solutions. D'autre part, en introduisant dans une solution d'indigo additionnée d'eau oxygénée une lame de palladium préalablement calcinée à l'air pour éliminer l'hydrogène, l'oxydation de l'indigo n'avait plus lieu.

Traube a dû reconnaître que l'eau oxygénée ne pouvait oxyder l'indigo dans les conditions de l'expérience ; mais il a cherché à tourner la difficulté en admettant que le palladium agit en présence d'eau oxygénée, comme transmetteur d'oxygène, c'est-à-dire qu'il possède la propriété de rendre « actif » l'oxygène de celle-ci. Cependant, les expériences par lesquelles il a essayé de confirmer sa thèse étaient très embrouillées et peu concluantes, tandis que celles de Hoppe-Seyler restaient nettes et précises.

Arrivé à ce point de mes recherches sur les phénomènes d'oxydation lente, je me suis trouvé en face de l'alternative de reconnaître la théorie de Hoppe-Seyler avec toutes ses conséquences, ou de démontrer que les faits relatés plus haut comportent une autre interprétation que celle qu'en donne ce physiologiste. C'est en étudiant avec le plus grand soin le rôle de chaque facteur dans les expériences de Hoppe-Seyler que j'ai été amené à entrevoir la vraie solution du problème. Ces facteurs étaient au nombre de cinq : indigo, eau oxygénée, palladium, hydrogène et oxygène.

Le résultat obtenu par Hoppe-Seyler ne pouvait être imputé à la nature particulière de la matière oxydable qu'il avait choisie — l'*indigo* — attendu que l'action oxydante de l'hydrogène naissant s'est manifestée sur d'autres matières difficilement oxydables : ammoniaque, benzine, etc.

En ce qui concerne l'*eau oxygénée*, on aurait pu objecter que le peroxyde qui se forme lors de l'oxydation de l'hydrogène pur avait d'autres propriétés que l'eau oxygénée préparée par la décomposition du bioxyde de baryum. Mais, en l'absence de toute preuve à l'appui de cette objection, l'eau oxygénée a également dû être mise hors de cause.

Le *palladium* ne fonctionnait évidemment que comme source d'hydrogène à l'état naissant. Car le palladium exempt d'hydrogène n'exerçait aucune influence sur l'oxydation de l'indigo par l'eau oxygénée. Il retardait plutôt cette oxydation puisqu'il décomposait l'eau oxygénée avec mise en liberté d'oxygène *moléculaire*.

Le centre de gravité des expériences de Hoppe-Seyler résidait donc dans l'action réciproque des deux facteurs restants : *hydrogène à l'état naissant* et *oxygène*. Quelles étaient les conditions de cette action réciproque ? C'est Hoppe-Seyler lui-même qui les a précisées dans une des notes qu'il a publiées en réponse aux attaques de Traube (1). Dans cette note, il a fait ressortir : 1° que l'oxydation cessait quand il n'y avait plus d'hydrogène naissant ; 2° que l'oxydation ne se produisait pas lorsque le dégagement d'hydrogène était par trop rapide ; dans ce cas, l'hydrogène n'arrivait pas au contact de l'oxygène ; et 3° que l'oxydation était la plus intense lorsque l'hydrogène se dégageait lentement et se trouvait en présence d'oxygène *en grand excès*.

En envisageant ce problème sous tous ses aspects, je suis arrivé à la conclusion que tous les faits relatifs à l'action oxydante exercée par l'hydrogène naissant en présence d'oxygène en excès s'expliquent d'une manière très simple et naturelle, en supposant que *l'hydrogène naissant est capable de former des peroxydes contenant plus d'oxygène que le bioxyde d'hydrogène.* Ainsi

(1) *Berichte*, 1889, p. 2218.

qu'on le verra par la suite, loin d'être une simple supposition, l'existence de peroxydes supérieurs d'hydrogène semble être une quasi-certitude.

De même que les autres éléments électronégatifs, bien qu'à un degré beaucoup plus faible, l'oxygène combiné à l'hydrogène, jouit de propriétés acides. Directement ou indirectement, son hydrogène peut être remplacé en totalité ou en partie par des métaux qui forment alors des oxydes. Le monoxyde de sodium peut être considéré comme une molécule d'eau dans laquelle les deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par du sodium métallique, tandis que la soude caustique est de l'eau dans laquelle un seul atome d'hydrogène a été remplacé :



$$H - O - H \,;\; H - O - Na \,;\; Na - O - Na.$$

Au bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée), correspondent un dérivé monosodique découvert par Tafel (1) — véritable sel acide de l'eau oxygénée — et un dérivé disodique, le peroxyde de sodium :



$$H - O - O - H \,;\; H - O - O - Na \,;\; Na - O - O - Na.$$

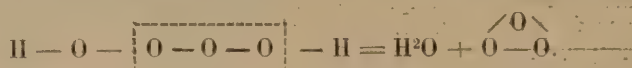
On peut donc dire que théoriquement, chaque oxyde métallique peut être dérivé d'un composé hydrogéné de l'oxygène. Or, il existe un peroxyde supérieur de potassium parfaitement défini, le tétroxyde K — O — O — O — O — K, auquel théoriquement doit correspondre le tétroxyde d'hydrogène H — O — O — O — O — H.

A côté de ces considérations théoriques, il existe des données expérimentales qui tendent à montrer que les polyoxydes d'hydrogène existent réellement. En faisant agir de l'eau oxygénée sur une solution de permanganate de potasse à basse température (— 12°), M. Berthelot (2) a constaté que le permanganate s'est décoloré sans qu'il y ait eu dégagement d'oxygène. Mais, dès que la température s'est élevée, il s'est produit un violent dégagement de ce gaz. M. Berthelot croit qu'il se forme dans ce cas du trioxyde d'hydrogène H^2O^3 qui est stable à basse température, mais qui se décompose à la température ordinaire. La formation de ce trioxyde explique d'une manière tout à fait satisfaisante le mécanisme de la réduction simultanée du permanganate de potasse et de l'eau oxygénée.

Il y a peu de temps, M. Brühl (3) a isolé d'une manière un peu inattendue une substance qui, d'après ses propriétés, ne pouvait être qu'un polyoxyde d'hydrogène. On sait qu'en faisant distiller dans le vide des solutions d'eau oxygénée, on peut arriver à obtenir ce peroxyde à l'état presque anhydre (à plus de 95, 5 °/₀ H^2O^2). On peut également préparer des solutions très concentrées d'eau oxygénée en épuisant le produit du commerce par l'éther et distillant les extraits dans le vide. Mais, à la différence du peroxyde obtenu par la première méthode, l'eau oxygénée ainsi préparée est très explosive.

Ayant à sa disposition une solution a 50 °/₀ H^2O^2 préparée par l'extraction à l'éther, M. Brühl l'a de nouveau épuisée par l'éther et a soumis l'extrait à la distillation dans le vide, pour déterminer jusqu'à quel point le produit ainsi obtenu était identique avec l'eau oxygénée absolue. Pendant la distillation, il se dégageait en grande quantité un gaz qui attaquait le caoutchouc et qui n'était autre que l'ozone. M. Brühl a obtenu ainsi 2 centimètres cubes environ d'un sirop épais, incolore, inodore et non volatil même dans un courant d'air à 100°. Il a pu prélever avec une spatule de platine quelques gouttes de liquide sans en provoquer la décomposition. Mais, le contact d'une baguette de verre non arrondie a produit une très violente explosion. Comme le bioxyde d'hydrogène, même anhydre, est absolument inexplosif et plus volatil que le liquide en question, M. Brühl croit que celui-ci était un composé plus oxygéné que le bioxyde d'hydrogène. Il cherche à expliquer la formation de ce polyoxyde par l'intervention de l'éther. Mais, il est beaucoup plus probable que le polyoxyde préexistait dans l'eau oxygénée du commerce, et provenait de la décomposition d'un polyoxyde de baryum formé, à côté du bioxyde, lors de la calcination à l'air, du carbonate de baryte. La volatilité des composés oxygénés de l'hydrogène semble être en raison inverse de la quantité d'oxygène qu'ils renferment. L'eau est plus volatile que le bioxyde d'hydrogène, tandis que celui-ci est plus volatil que le produit obtenu par M. Brühl. En même temps, la solubilité des oxydes d'hydrogène dans l'éther augmente avec la quantité d'oxygène. L'eau est très peu soluble dans l'éther, l'eau oxygénée l'est en forte proportion, et les peroxydes supérieurs devraient être encore plus solubles. Il en résulte que la méthode suivie par M. Brühl — extraction systématique de grandes quantités d'eau oxygénée du commerce par l'éther et distillation dans le vide des extraits éthérés — devait nécessairement avoir pour conséquence l'accumulation de peroxydes supérieurs dans le résidu de distillation. C'est ce qui explique le résultat obtenu par cet auteur.

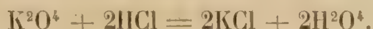
Le fait que la distillation du produit donnait lieu à un dégagement abondant d'ozone tend à montrer que M. Brühl avait affaire au tétroxyde d'hydrogène. En effet, le mode de décomposition le plus simple de ce peroxyde qui contient trois atomes d'oxygène disponibles, serait le suivant :



$$H - O - \boxed{O - O - O} - H = H^2O + O \overset{O}{\diagup\diagdown} O.$$

(1) *Berichte*, t. XXVII. 1897, p. 2297. — (2) *Ann. de Ch. et de Phys. S. V.*, t. XXI, 1880, p. 146. — (3) *Berichte*, 1895, p. 2847.

J'ajouterai encore que le tétroxyde d'hydrogène pourrait très probablement être obtenu en grandes quantités en décomposant, à très basse température, le tétroxyde de potassium sec par le gaz chlorhydrique anhydre, en solutien éthérée.



$$K^2O^4 + 2HCl = 2KCl + 2H^2O^4.$$

En filtrant et chassant dans le vide l'éther, on obtiendrait du tétroxyde d'hydrogène à peu près pur.

Tous ces faits montrent que j'avais quelque raison de supposer que lors de l'oxydation de l'hydrogène naissant, il pouvait se former un polyoxyde d'hydrogène, et notamment le tétroxyde résultant de l'union de deux groupes incomplets H — O — O — et — O — O — H. On conçoit que, pour former ce peroxyde, un grand excès d'oxygène soit nécessaire. Si l'on attribue au tétroxyde les oxydations observées par Hoppe-Seyler, on s'explique pourquoi les oxydations ne se produisaient pas quand il y avait manque d'oxygène.

Pour vérifier expérimentalement ma supposition, j'ai cherché à séparer les deux phases de l'expérience de Hoppe-Seyler, c'est-à-dire, à faire agir d'abord l'oxygène sur le palladium hydrogéné en présence d'eau, et à effectuer ensuite l'oxydation de l indigo par les produits d'oxydation de l'hydrogène ainsi obtenus. Naturellement, la décomposition plus ou moins rapide des peroxydes formés dans ces conditions, était inévitable. Malgré cela, je suis arrivé à démontrer l'oxydation de l'indigo.

Avant d'aborder ces expériences, j'ai cru nécessaire de me rendre nn compte exact de l'action de l'eau oxygénée sur l'indigo. Hoppe-Seyler ne donne point d'indications précises à ce sujet. Il parle vaguement de solutions « très étendues » d'eau oxygénée qui sont sans action aucune sur des solutions également « très étendues » d'acide sulfindigotique. Il était très important de déterminer le point où s'arrête l'action de l'eau oxygénée sur l'indigo. Voici comment j'ai opéré :

En partant d'une solution d'eau oxygénée du commerce, contenant 2,69 °/₀ H^2O^2, j'ai préparé une série de solutions de plus en plus étendues. A des portions de 15 centimètres cubes de chacune de ces solutions, j'ai ajouté 1 centimètre cube d'une solution à 0,1 °/₀ d'indigo, et noté, d'une part, l'espace de temps écoulé jusqu'à changement de coloration appréciable ; d'autre part, l'espace de temps écoulé jusqu'à disparition complète de toute trace de coloration bleue ou verte dans les essais. Les différentes solutions ont été introduites dans des éprouvettes de mêmes forme et dimensions, et les éprouvettes ont été placées dans un support à la hauteur de l'œil. En s'aidant d'un papier blanc, placé derrière les éprouvettes, il était facile de suivre le changement de coloration des solutions. Le tableau suivant donne la moyenne de plusieurs expériences faites avec de l'eau oxygénée du commerce et de l'eau oxygénée préparée avec du bioxyde de baryum pur (précipité).

Nos	H^2O^2 gr. par litre	Temps écoulé jusqu'à changement de coloration		Temps écoulé jusqu'à décoloration complète	
		H^2O^2 du commerce	H^2O^2 pure	H^2O^2 du commerce	H^2O^2 pure
1	0,0052	3 h. — m.	3 h. 20 m.	»	»
2	0,0105	2 — 15 —	2 — 15 —	»	»
3	0,0210	1 — 45 —	1 — 20 —	8 h. 15 m.	11 h. 30 m.
4	0,0420	45 —	45 —	6 — 45 —	8 — 30 —
5	0,0840	30	35	4 — 30 —	5 — 30 —
6	0,1681	20	25	2 — 45 —	2 — 35 —
7	0,3362	10	15	1 — 10 —	1 — 15 —
8	0,6725	6	8	33 —	36 —
9	1,3450	4	7	21 —	22 —
10	2,6900	1	1	16 —	17 —

Il résulte de ces expériences que l'action de l'eau oxygénée sur l'indigo est d'autant plus lente que la teneur en H^2O^2 des solutions est plus faible. Les solutions renfermant moins de 10 milligrammes H^2O^2 par litre semblent ne plus exercer d'action appréciable sur l'indigo.

Ceci étant posé, j'ai procédé aux expériences ayant pour but de séparer les deux phases de l'oxydation de l'indigo par le palladium hydrogéné. J'ai d'abord cherché à isoler les produits d'oxydation de l'hydrogène à l'état naissant en faisant passer un courant d'air exempt d'acide carbonique dans une solution d'eau de baryte dans laquelle une lame de palladium hydrogéné avait été introduite. Il s'est effectivement formé un dépôt blanc qui donnait les réactions du bioxyde de baryum. Mais la quantité de ce dépôt était trop petite pour qu'il fût possible de la séparer d'avec l'eau de baryte qui le tenait en suspension. Comme la baryte agit déjà elle-même sur l'indigo en en transformant la moitié en isatine et l'autre moitié en indigo blanc, le résultat que j'ai obtenu en faisant agir la solution d'indigo sur les produits d'oxydation de l'hydrogène recueillis dans de l'eau de baryte manquait nécessairement de clarté. De plus, la baryte caustique employée contenait elle-même une quantité appréciable de bioxyde de baryum, ainsi que j'ai pu le constater par les réactifs appropriés. Pour toutes ces raisons, j'ai dû renoncer à l'emploi de l'eau de baryte, et j'ai adopté une autre méthode qui m'a donné des résultats tout à fait concluants.

Étant donné que ces expériences ont une importance capitale pour la solution du problème qui nous occupe, je crois nécessaire de les décrire dans tous leurs détails.

La lame de palladium employée pesait 2 gr. 85 et mesurait environ 12 centimètres sur 4 centimètres. Pour préparer l'hydrure, j'ai chauffé pendant une heure et demie au rouge naissant la lame dans un tube de verre peu fusible dans lequel je faisais passer, en même temps, un courant d'hydrogène. Ce gaz était préparé en faisant agir de l'acide sulfurique pur et étendu de 5 volumes d'eau sur du zinc pur (absolument exempt d'arsenic). Au bout d'une heure et demie de chauffe, je laissais refroidir l'hydrure dans un courant d'hydrogène, dont j'augmentais la pression vers la fin de l'expérience (1).

La lame de palladium ainsi traitée était introduite dans une éprouvette longue de 30 centimètres et de 1 centimètre de diamètre qui contenait 15 centimètres cubes d'eau pure acidulée par l'acide sulfurique. La quantité d'eau était suffisante pour couvrir entièrement la lame. L'éprouvette était fermée par un bouchon portant deux tubes : l'un descendant jusqu'au fond, pour amener l'air, l'autre, relié à l'aspirateur. L'extrémité du premier tube étant étirée en pointe capillaire, l'air aspiré entrait dans l'appareil sous forme de bulles microscopiques qui remplissait tout le liquide sans l'agiter par trop violemment. Après avoir placé l'appareil dans de l'eau glacée ou simplement froide (dans mes expériences, la température ne dépassait pas + 6°), je faisais aspirer pendant une heure un courant d'air qui traversait préalablement deux flacons laveurs contenant une solution concentrée de potasse caustique. Au bout de ce temps, je retirais la lame de palladium et j'ajoutais au liquide, sans le transvaser, 1 centimètre cube d'une solution à 0,1 $^{\circ}/_{0}$ d'indigo. Cette solution avait été préparée en faisant digérer de l'indigo pendant vingt-quatre heures avec dix fois son volume d'acide sulfurique fumant et étendant d'eau de manière à avoir une solution à 0,1 $^{\circ}/_{0}$. En même temps que l'expérience principale, j'effectuais chaque fois un essai à blanc en faisant passer un courant d'air dans 15 centimètres cubes d'eau acidulée et ajoutant ensuite au liquide 1 centimètre cube de la solution d'indigo.

Dans une dizaine d'expériences ainsi conduites, j'ai constaté régulièrement que l'*eau contenant les produits d'oxydation de l'hydrogène naissant pouvait, à elle seule, c'est-à-dire sans le concours du palladium hydrogéné, oxyder l'indigo*. Le changement de coloration de la solution d'indigo survenait au bout de cinq à vingt minutes, et l'oxydation complète de l'indigo en isatine s'effectuait en un espace de temps qui variait de trente minutes à 1 heure dix minutes. Dans les essais à blanc, la solution d'indigo restait inaltérée.

Il est évident que l'hydrure de palladium retiré du liquide, il ne pouvait plus y avoir dégagement d'hydrogène à l'état naissant, ni dédoublement de molécules d'oxygène. Et, comme il est impossible de supposer que des atomes d'oxygène libres soient restés dans la solution dans laquelle a séjourné le palladium hydrogéné, il faut nécessairement reconnaître que ce sont les produits d'oxydation de l'hydrogène, des composés chimiques définis, et non des atomes d'oxygène, qui ont déterminé l'oxydation de l'indigo.

Cependant, dans mes expériences, il y avait une source d'erreur possible dont il fallait tenir compte. Bunsen a montré que la combustion de l'hydrogène à l'air donne lieu à la formation de très petites quantités d'acide azoteux. Si l'oxydation de l'hydrogène naissant dégagé par le palladium hydrogéné provoquait la formation d'acide azoteux, celui-ci pourrait oxyder l'indigo. Pour parer à cette objection, j'ai cherché à déterminer, dans une expérience spéciale, si le liquide résultant de l'oxydation de l'hydrure de palladium renfermait de l'acide azoteux. A cet effet, une portion de ce liquide a été traitée par le sulfate ferreux, et une autre portion par le sulfate de brucine. Ni l'un, ni l'autre de ces réactifs n'a révélé la présence d'une trace appréciable d'acide azoteux.

Mes expériences montrent donc, incontestablement, que la théorie de Hoppe-Seyler ne répond pas à la réalité des faits. Mais quels sont les produits d'oxydation de l'hydrogène qui ont provoqué l'oxydation de l'indigo ? Si nous nous référons au tableau donné plus haut, nous voyons

---

(1) Comme générateur à gaz, j'emploie depuis plus de trois ans un appareil extrêmement simple qui fonctionne d'une manière très satisfaisante. Il se compose d'un flacon ordinaire de deux litres de capacité qui sert de récipient à acide, et d'un cylindre à tubulure latérale qui reçoit la charge à décomposer, marbre, zinc ou pyrite. Le flacon est fermé par un bouchon qui porte deux tubes, l'un court, et l'autre plus long, plongeant dans l'acide à une certaine hauteur du fond. L'extrémité supérieure du tube long est reliée par un bon caoutchouc à la tubulure latérale du vase. A l'aide d'une pince et d'un anneau, on fixe le flacon sur la tige d'un support, sur le plateau duquel on place le vase. Pour faire marcher l'appareil, on souffle dans le petit tube pour amorcer le siphon et, à l'aide d'une vis de pression, on règle l'arrivée de l'acide. L'opération terminée on transvase le liquide dans le flacon (en levant le cylindre ou baissant le flacon), où, au bout d'un certain temps, le sel formé se dépose sous forme d'une couche dense. Comme le tube long ne descend pas jusqu'au fond, lorsqu'on amorce de nouveau le siphon, c'est toujours l'acide non épuisé qui agit sur la charge. Avec un caoutchouc suffisamment long, on peut augmenter ou diminuer à volonté la pression du gaz, en déplaçant le flacon sur la tige. L'appareil est peu coûteux, portatif, facile à démonter, et fournit une longue carrière, surtout si, après avoir transvasé le liquide dans le flacon, on disjoint l'appareil et passe un peu d'eau dans le cylindre pour enlever l'acide et le sel formé et préserver ainsi le caoutchouc.

que, pour provoquer le changement de coloration de 1 centimètre cube de la solution d'indigo en un espace de temps variant de cinq à vingt minutes, et son oxydation complète en un espace de temps variant de trente minutes à 1 heure dix minutes, il faut employer des solutions d'eau oxygénée contenant de 0 gr. 6725 à 0 gr. 3362 H^2O^2 par litre. Or, le maximum que Hoppe-Seyler ait jamais trouvé, en agitant le palladium avec de l'eau et de l'air, était de 0 gr. 006 H^2O^2 par litre. Les quantités d'eau oxygénée que j'ai trouvées dans mes expériences étaient plus considérables, elles variaient de 0 gr. 012 à 0 gr. 018 H^2O^2 par litre. Mais, même avec ces quantités, nous sommes encore loin de 0 gr. 6725 à 0 gr. 3362 H^2O^2, qu'il fallait pour oxyder 1 centimètre cube d'une solution à 0,1 °/₀ d'indigo en un espace de temps variant de trente minutes à 1 heure dix minutes. Comment expliquer cette différence entre la quantité d'eau oxygénée en présence et l'action oxydante qu'elle a exercée ? Elle ne peut s'expliquer que par la formation de peroxydes supérieurs, et, notamment, de tétroxyde d'hydrogène.

Dans ses expériences, Hoppe-Seyler a dosé l'eau oxygénée par la méthode usuelle, c'est-à-dire par le permanganate de potasse. C'est également cette méthode que j'ai employée dans mes expériences personnelles. Lorsqu'on titre le bioxyde d'hydrogène par le permanganate de potasse, chaque atome d'oxygène fourni par celui-ci correspond à une molécule H^2O^2. Supposons, maintenant, que ce ne soit pas le bioxyde, mais le tétroxyde d'hydrogène qu'on titre par le permanganate. Qu'arrivera-t-il? Le tétroxyde d'hydrogène H — O — O — O — O — H qui contient trois atomes d'oxygène de plus que l'eau, n'a, comme l'ozone O — O (avec O lié aux deux), qu'un seul atome d'oxygène actif. C'est par cet atome qu'il agira sur le permanganate, car les deux autres atomes d'oxygène se combineront en une molécule dès le début de la décomposition du tétroxyde d'hydrogène. Il s'ensuit que, dans le dosage par le permanganate de potasse, le tétroxyde d'hydrogène donnera le même résultat que l'eau ogygénée ; en d'autres termes, la présence de tétroxyde ne saurait être révélée par le permanganate de potasse ; mais ce peroxyde se manifestera par son action oxydante qui doit être autrement énergique que celle de l'eau oxygénée.

En insistant sur la différence qui existe au point de vue de l'énergie oxydante entre le véritable oxygène actif et l'eau oxygénée, Hoppe-Seyler dit que celle-ci, étant un produit *saturé*, ne saurait déployer la même énergie que les atomes d'oxygène libre. Il me semble que l'état saturé de l'eau oxygénée n'a rien à voir dans cette question. L'ozone O — O (avec O lié aux deux) est un composé saturé au même titre que l'eau oxygénée, et cependant il est un des oxydants les plus énergiques que l'on connaisse. La cause de l'activité extraordinaire de l'ozone réside probablement dans sa constitution en vertu de laquelle l'atome d'oxygène actif est relié par chacune de ses valences à un atome d'oxygène. Quelle que soit, d'ailleurs, la véritable cause de l'énergie oxydante de l'ozone, il est infiniment probable que le tétroxyde d'hydrogène qui, comme l'ozone, renferme la chaîne — O — O — O — est un oxydant très énergique. C'est pour cette raison que l'eau qui renferme les produits d'oxydation de l'hydrogène dégagé à l'état naissant par l'hydrure de palladium exerce une action oxydante très considérable tout en n'accusant par le permanganate de potasse qu'une faible quantité d'eau oxygénée.

Certes, comme le dédoublement de la molécule d'oxygène par l'hydrogène naissant, la formation du tétroxyde d'hydrogène n'est qu'une hypothèse. Mais elle a, sur celle de Hoppec-Seyler, l'avantage de s'appuyer sur des analogies très sérieuses, et de répondre à des faits qu'aucune autre hypothèse ne saurait expliquer.

IV. — Du mécanisme des oxydations qui se passent dans les êtres vivants.

En coordonnant les faits et les considérations exposées plus haut, quelle est la conclusion que nous pouvons en tirer au point de vue du mécanisme des oxydations qui ont lieu dans l'organisme animal ?

Constatons, tout d'abord, que ces oxydations se passent toujours en présence d'un excès d'oxygène. Suivant Siétchenoff, le sang de l'homme renferme 21,2 °/₀ en volume d'oxygène. Comme chez l'homme adulte, la quantité de sang est d'environ cinq litres, celle d'oxygène que celui-ci renferme est de plus de un litre. On arrive au même résultat en calculant la quantité d'oxygène d'après la teneur en hémoglobine du sang et d'après la puissance d'absorption de l'hémoglobine par rapport à l'oxygène. A chaque tour, le sang apporte donc cette quantité d'oxygène libre aux tissus qui sont le siège des processus d'oxydation. Comme le sang fait environ deux tours par minute, la quantité d'oxygène apporté à l'organisme dépasse largement 2 500 litres par vingt-quatre heures.

Tel qu'il se dégage de sa combinaison avec l'hémoglobine, l'oxygène n'attaque pas les matières nutritives (hydrates de carbones, graisses, albumines), qui entrent dans le système animal. Il faut qu'il soit préalablement rendu actif. Cette transformation de l'oxygène passif en oxygène actif peut se faire par l'intermédiaire de corps facilement oxydables.

On admet, généralement, que, sous l'influence de certains agents mal définis, mais agissant à la manière des enzymes, les aliments qui entrent dans le système sont dédoublés en une portion plus oxydable et en une portion moins oxydable. Al. Schmidt a montré que le sang des animaux asphyxiés absorbe l'oxygène dans une proportion beaucoup plus forte que le sang veineux normal. Il en tire la conclusion que le sang normal produit sans cesse des substances aisément oxydables qui, aussitôt formées, se détruisent sous l'action de l'oxygène charrié par le sang. Si l'oxygène vient à manquer, comme dans le cas d'asphyxie, les substances aisément oxydables s'accumulent dans le sang et le rendent très avide d'oxygène.

Quelle que soit la nature chimique de ces substances, elles agissent sur la molécule d'oxygène en rompant une seule de ses deux liaisons et fixant le groupement — O — O — pour former des peroxydes. Dans ceux-ci, un des atomes d'oxygène est « actif » et peut, par conséquent, oxyder même les substances difficilement oxydables avec lesquelles ils se trouve en contact. En somme, les phénomènes d'oxydation qui se passent dans l'organisme animal doivent présenter une grande analogie avec l'oxydation de l'indigo par l'oxygène passif en présense d'essence de térébenthine ou d'aldéhyde benzoïque. Dans un cas comme dans l'autre, c'est la matière aisément oxydable qui fait sortir l'oxygène litre de son état passif.

Les peroxydes du type R′ — O — O — R′ ne sont pas, d'ailleurs, les seuls qui puissent se former dans l'oxydation des matières aisément oxydables contenues dans le sang. Comme cette oxydation a lieu en présence d'un excès d'oxygène, il peut aussi se former des peroxydes plus oxygénés, notamment R′ — O — O — O — O — R′ résultant de l'union de deux groupes incomplets R′ — O — O — et — O — O — R′. L'action oxydante de ces peroxydes doit être beaucoup plus énergique que celle des peroxydes ordinaires.

La nature chimique des peroxydes formés par les substances aisément oxydables varie sans doute avec la nature de celles-ci. Mais, comme ces peroxydes doivent eux-mêmes, en dernier lieu, se transformer en anhydride carbonique et eau, il est possible que les matières aisément oxydables qui les engendrent soient de nature très simple et puissent, dès le début, se disloquer complètement sous l'action de l'oxygène en excès. Dans ce cas, les peroxydes formés seraient les mêmes qui se forment dans l'oxydation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène : le carbone de la matière aisément oxydable fournirait du peroxyde de carbonyle, et l'hydrogène, des peroxydes d'hydrogène. En cédant leur oxygène actif aux matières difficilement oxydables, ces peroxydes se transformeraient en anhydride carbonique et eau qui sont, en même temps, les termes ultimes et le point de départ de l'évolution biochimique du carbone et de l'hydrogène : termes ultimes dans l'organisme animal, point de départ dans l'organisme végétal.

Si, des réactions que nous obtenons *in vitro*, il est permis de conclure à celles qui se passent dans les êtres vivants, il ne faut pas oublier que les moyens d'expérience dont nous disposons sont très imparfaits et que nos résultats n'approchent pas, même de loin, ceux obtenus par les êtres vivants. C'est que, par une longue évolution à travers les âges, les êtres vivants ont été fatalement amenés à réaliser les conditions les plus favorables, à atteindre à l'*optimum* pour chaque classe de réactions chimiques qui sont la base de leurs fonctions vitales. Ainsi, par exemple, en l'état actuel de nos connaissances, c'est à grand peine que nous arrivons à démontrer, par des réactions qualitatives, que sous l'action des rayons solaires l'acide carbonique donne naissance à une substance qui peut être considérée comme de l'aldéhyde formique. Or, en exposant au soleil un fragment de feuille ou un filament de spirogyra en présence d'acide carbonique, nous constatons, au bout de quelques minutes, d'une part, l'apparition de grains d'amidon dans les cellules, d'autre part, la mise en liberté d'oxygène. Il en est de même pour les phénomènes d'oxydation qui se passent dans l'organisme vivant. Le nombre de substances aisément oxydables qui se prètent aux expériences d'oxydation, comme l'essence de térébenthine ou l'aldéhyde benzoïque, est relativement faible. Encore, avec ces substances, n'obtient-on que des effets oxydants minimes. Si les oxydations dont l'organisme est le siège sont beaucoup plus énergiques, c'est parce que l'organisme élabore des substances spécialement destinées à faciliter, par leur oxydation, celle des substances difficilement oxydables. On a découvert dans l'organisme animal et végétal toute une série de ferments oxydants (oxydases) qui sont capables de transporter l'oxygène de l'air sur des substances difficilement oxydables. Au point de vue de leur action chimique, ces ferments ne peuvent être que des substances éminemment oxydables qui fixent des groupes — O — O — pour former des peroxydes, lesquels, par leur oxygène actif, oxydent des substances difficilement oxydables. A l'intensité près, c'est la même réaction que nous obtenons *in vitro* avec l'essence de térébenthine et l'aldéhyde benzoïque.

Genève, le 17 mai 1897.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation* soumet à sa clientèle un nouveau noir acide pour laine, le *noir solide au chrôme B* qui traité après teinture au bichromate fournit un noir solide au foulon et à la lumière. Ce noir exige pour la teinture une forte quantité d'acide, et il est recommandable pour les tissus difficiles à pénétrer de commencer la teinture avec du sulfate de soude et une petite quantité d'acide sulfurique ajoutant une plus forte dose de ce dernier vers la fin de l'opération.

On teint avec

3 à 5 $^0/_0$ de colorant 5 à 8 $^0/_0$ d'acide sulfurique
5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude crist.

on maintient au bouillon pendant 3/4 à une heure, et on traite ensuite sur le même bain avec 3/4 à 1 1/2 $^0/_0$ de bichromate de potasse pendant une demi-heure, également au bouillon.

Le noir obtenu est d'autant plus verdâtre que la quantité de bichromate employée est grande, En diminuant les quantités de bichromate et d'acide, on obtient des nuances grises; avec 1/10 $^0/_0$ seulement de colorant on peut teindre en une jolie nuance grise.

Les teintes directes non chromatées n'offrent qu'un médiocre intérêt.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a apporté certaines modifications à la fabrication du *vert naphtol B* qui permettent de supprimer dans la teinture l'emploi du sulfate de fer ; on peut teindre maintenant avec cette matière colorante de la façon habituelle pour les couleurs acides, c'est-à-dire au bouillon avec addition de 10 $^0/_0$ de bisulfate de soude. Un nouveau groupe de colorants solides au foulon, les *couleurs anthracène acides* qui comprennent pour le moment les *noirs anthracène acides* L W et S T et les *Bruns anthracène acides* R, B et G, est fabriqué depuis peu par la même maison.

Le *noir anthracène acide L W* est recommandé à cause de son grand pouvoir colorant pour la teinture de la laine en bourre, de la laine peignée et filée, tandis que la marque S T servira de préférence pour la teinture en pièces.

On teint sur un bain renfermant

10 $^0/_0$ de sulfate de soude 5 $^0/_0$ d'acide acétique

et la quantité nécessaire de colorant, on chauffe lentement au bouillon, puis après une demi-heure on ajoute

4 à 5 $^0/_0$ de bisulfate de soude

et on continue à teindre au bouillon jusqu'à épuisement complet du bain. Pour fixer la teinture, on ajoute au même bain 3/4 à 1 $^0/_0$ de bichromate de potasse et on fait bouillir pendant une demi-heure.

Pour la teinture en pièces, il est bon de refroidir le bain par une addition d'eau froide avant d'ajouter le bisulfate ; si le bain n'est pas suffisamment épuisé, vers la fin de l'opération, on peut aussi accélérer l'épuisement par une nouvelle addition de bisulfate. Les teintures résistent bien au lavage et au foulon, elles sont plus solides à la lumière que les teintures au campêche.

Les *Bruns anthracène acides* R, B et G s'emploient soit sur mordant de chrôme, soit avec traitement au chrôme après teinture. En teignant sur laine mordancée au chrôme, on peut combiner les bruns anthracène avec les couleurs d'alizarine et de campêche. Si l'on exige une plus grande solidité au foulon, on peut encore traiter après teinture les teintes obtenues sur laine préalablement mordancée, avec 1/2 $^0/_0$ de bichromate de potasse ou 1/2 à 1 $^0/_0$ de fluorure de chrôme.

Les marques nouvelles de *Bleus marine NV à NR* s'appliquent sur tissu de laine en bains neutre avec une simple addition de sulfate de soude ou de sel marin ; la marque N W fournit de bleus marine verdâtres, la marque N R des bleus marine rougeâtres.

L'*Ecarlate B* est spécialement recommandé par la *Manufacture Lyonnaise* pour la teinture de la laine, de la soie et des cuirs ; les nuances obtenues sont solides aux alcalis, aux acides et au soufre et résistent bien à la lumière. On teint la laine sur bain acide avec addition de sulfate de soude et d'acide sulfurique, la soie sur bain de savon coupé à l'acide sulfurique et la peau tannée avec ou sans addition d'acide acétique. Avec 3 $^0/_0$ de colorant, on obtient des teintures très nourries.

Si nous passons maintenant aux matières colorantes plus spécialement destinées à la teinture du coton, nous trouvons parmi les créations les plus récentes de la *Manufacture Lyonnaise*

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1897 p. 192.

un certain nombre de « couleurs Diamines » parmi lesquelles les *Catéchines Diamines G et B*, le *Bleu Diaminogène* et *Bleu Azo Diamine R*, le *Noir Oxydiamine BG*, etc.

Les *Catéchines Diamines G et B* sont des matières colorantes brunes au moyen desquelles on teint le coton avec addition de 2 % de carbonate de soude et de 20 % de sulfate de soude. La solidité à la lumière des nuances obtenues est augmentée par un traitement au sulfate de cuivre et bichromate de potasse ; la résistance des teintures aux acides et aux alcalis est très bonne, la résistance au chlore de la marque B est insuffisante, tandis que la marque G supporte un léger chlorage.

On peut employer aussi ces produits pour la teinture des tissus mi-laine.

Le *Bleu Azo Diamine 2R* est un nouveau colorant donnant par le diazotage et développement subséquent des teintes plus rougeâtres et plus solides à la lumière que la marque R dont nous avons eu l'occasion de parler précédemment ; il peut être employé soit seul pour la teinture en bleu-marine, soit en combinaison avec les Bleus Diaminogène.

Ces bleus sont aussi recommandés pour la teinture de la toile. On teint dans une cuve à tourniquet munie d'un compartiment à paroi perforée pour l'entrée de la vapeur et pour pouvoir nuancer pendant la teinture sans laver les pièces. On teint à la fois 4 pièces de 30 kilogrammes chacune de toile métis (lin coton) ou 8 à 10 pièces de 15 kilogrammes de toile coton.

Pour la teinture de ces quantités de tissu (120 kilogrammes toile lin-coton ou 120 à 150 kilogrammes toile coton) on garnit la cuve avec environ 2.000 litres d'eau et après avoir ajouté au bain la quantité nécessaire de colorant, 30 kilogrammes de sulfate de soude crist. et 1 kilog. 500 de carbonate de soude, on fait bouillir pendant deux heures pour les toiles contenant du lin ou pendant une demi-heure pour les toiles de coton pur.

Après teinture, on laisse égoutter les pièces pendant 20 à 30 minutes dans une cuve à double fond, on lave ensuite sur le jigger, puis on diazote et on développe.

Les avantages des bleus au Bleu Diaminogène et Bleu Azo Diamine, sur le bleu d'Indigo seraient d'après les fabricants une unisson irréprochable et une pénétration parfaite qu'il est impossible d'obtenir avec l'indigo, une solidité supérieure au lessivage, à l'air et à la lumière, etc.

Avant de quitter les couleurs Diamines signalons encore le *Noir Oxy-Diamine B G* destiné à la teinture des tissus pour doublures.

La *Manufacture Lyonnaise* revient sur un procédé de remontage des Noirs Jais Diamines et noir Oxy-Diamine avec le noir d'aniline direct qu'elle recommande depuis plusieurs années et qui offre un intérêt particulier depuis la hausse de l'aniline. Ce procédé offrirait sur le procédé au noir d'aniline direct les avantages suivants :

1. La solidité au frottement est notablement augmentée.
2. On obtient des résultats très réguliers.
3. Le coton en bourre teint de cette façon se file sensiblement mieux.
4. Les fils s'apprètent plus facilement que ceux teints au noir d'aniline direct seul qui absorbent beaucoup plus difficilement l'apprêt.

Voici le procédé en question :

On donne un fond en teignant de la façon habituelle avec environ 3 % noir Jais Diamine ou noir Oxy-Diamine avec addition de :

0 gr.,1 carbonate de soude	par litre de bain
20 gr. sulfate de soude	

On maintient le bouillon pendant 1 heure, puis on passe sur un bain froid auquel on aura ajouté pour 100 kilogrammes de coton

4	kilogrammes sel d'aniline dissous dans l'eau.	9	kilogrammes acide chlorhydrique à 19° B° étendu d'eau.
3	« acide sulfurique 66° B° étendue d'eau.	3	« sulfate de cuivre en solution.
5	« chromate de soude en solution.		

on lisse pendant 3/4 d'heure à une heure à froid, puis on chauffe lentement de façon à arriver au bouillon au bout d'une demi-heure environ ; ensuite on arrête la vapeur, on sort le coton, on rince, on essore et on savonne avec environ 2 grammes de savon par litre de bain.

Tant qu'on manœuvre à froid le bain d'aniline, on ne devrait pas dépasser la proportion de 10 à 14 litres d'eau pour 1 kilogramme de coton, mais au moment où l'on commence à chauffer il faut ajouter de l'eau de manière à arriver à la proportion de 18 à 20 litres par kilogramme de coton. Le noir ainsi obtenu est au dire des fabricants tout aussi beau et aussi nourri que le noir d'oxydation ; sa solidité au lavage et aux acides est remarquable de sorte que le procédé peut s'appliquer avantageusement à la teinture des fils destinés au tissage ainsi qu'à la teinture des chaînes.

On sait que le traitement aux sels métalliques, après teinture, des nuances obtenues avec les *couleurs Diamines* présente un grand intérêt à cause de la solidité qu'on obtient par ce procédé ; la *Manufacture Lyonnaise* a édité une carte spéciale renfermant de beaux échantillons de ses couleurs Diamines sur coton en flottes traitées avec des sels métalliques après teinture.

Un nouveau brun basique, le *Brun au Tannin* B a été récemment introduit sur le marché par cette même maison. Ce brun qui s'applique de la même manière que le brun Bismarck offre de l'intérêt non seulement pour la teinture du coton mais aussi pour la préparation des laques ainsi que pour la coloration de la pâte à papier et la teinture du cuir.

Enfin, la *Manufacture Lyonnaise* recommande pour la teinture des draperies en bleu marine foncé le *Bleu naphtol R* et le *Noir Bleu Napthyle N* nuancés avec le *Violet Formyle S4B*.

Pour teindre avec ces produits, on chauffe le bain de teinture au bouillon, on ferme la vapeur et on ajoute 15 % (du poids du tissu) d'acétate d'ammoniaque B qu'on prépare en mélangeant

5 parties d'acide acétique à 7° B° avec 2 parties d'ammoniaque à 22° B°.

On entre les pièces dans le bain, on fait tourner pendant 10 minutes, on ajoute le colorant dissous d'avance et on fait tourner pendant une demi-heure sans vapeur ; on chauffe ensuite au bouillon, on échantillonne toutes les demi-heures. Lorsqu'on est arrivé à la nuance voulue on lève, on rince et passe en nouveau bain froid contenant 1 % d'acide sulfurique du poids du tissu. On essore et on sèche sans rincer.

La durée de la teinture est de deux heures à deux heures et demie. Sur vieux bain on n'ajoute pour chaque opération que 5 % d'acétate d'ammoniaque et la quantité de colorant absorbée par l'opération précédente.

Parmi les nombreuses matières colorantes introduites depuis quelques mois par les « Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°, nous trouvons pour la teinture de la laine le *Vert d'alizarine cyanine en pâte*, les *Ponceaux doubles* 3*R*, 2*R*, 1*R*, les *violets acides* 4BG et 3B extra.

Le *Vert d'alizarine cyanine en pâte*, donne une nuance verte et brillante d'une grande solidité à la lumière. On peut l'employer de quatre manières différentes : A. En un bain. 1°) On teint en bain d'acide sulfurique et on peut alors faire des mélanges avec les couleurs acides. 2°) On teint en bain acide et on passe ensuite au fluorure de chrome ; on peut, dans ce cas, faire des mélanges avec des couleurs telles que le jaune d'alizarine 3G, le rouge d'alizarine, le noir victoria, etc. 3°) On teint en bain acide et on passe au bichromate de potasse, le jaune diamant, le rouge d'alizarine, la sulfone-cyanine, le noir diamant etc., peuvent être combinés dans ce cas au vert d'alizarine. B. En deux bains. 4°) On teint sur tissu mordancé au bichromate et à l'antimoine, ou au bichromate et à l'acide oxalique, et on combine avec les autres couleurs d'alizarine.

Les *ponceaux doubles* 3R, 2R et 1R sont des matières colorantes pour laine d'une nuance plus jaunâtre que la marque 4R dont nous avons parlé précédemment, et d'une grande richesse colorante.

Les *violets acides 4BG et 3B extra* sont des produits de nuance et de richesse à peu près semblables ; la marque 4BG extra, cependant, est un peu moins bleue et moins brillante que la marque 3B extra.

Cette dernière présente le grand avantage de n'être pas précipitée de sa solution concentrée par les acides, aussi unit-elle très bien ; elle peut être employée avec avantage, grâce à cette qualité, non seulement pour la teinture en fils et en pièces, mais aussi spécialement pour la teinture du cachemire.

Sous le nom de *noir bleu benzo-chrome B*, les Farbenfabriken vom. Friedr-Bayer et Cie, offrent une nouvelle couleur substantive fournissant une nuance bleu-marine d'une bonne solidité à la lumière et d'une grande solidité au lavage ; cette teinture passée au bichromate et au sulfate de cuivre donne un bleu brillant de bonne qualité. Cette matière colorante peut aussi être employée simultanément avec le noir d'aniline.

Le *noir diazoïque* BHN est une nouvelle couleur diazotable. En teinture directe elle fournit de jolies nuances bleu-marine ; diazotée puis développée avec le développateur H, elle donne un noir foncé d'une grande solidité au lavage. La solidité de cette teinture aux acides est aussi très bonne.

Enfin la série des matières colorantes noires directes vient d'être enrichie par la création de trois nouvelles marques, les *noirs Pluton* G R et B, couleurs substantives qui se fixent spécialement bien sur les fibres végétales, et qu'on emploie en teignant sur bain bouillant renfermant :

10 % de sel de Glauber 5 % de carbonate de soude.

Nous avons parlé dans une de nos précédentes revues (1) de l'emploi de l'acide lactique en teinture, d'après un article de M. le Dr C. Dreher, paru dans la *Färber-Zeitung* du Dr Lehne, nous donnons aujourd'hui comme complément une analyse de la suite des travaux du même auteur sur ce sujet (2).

L'acide lactique est, comme on le sait, un acide faible, il est d'un caractère moins acide que la plupart des acides organiques carboxyliques, et il n'est pas plus fort que l'acide chromique dont

(1) *Moniteur scientifique*, 1896, p. 574.
(2) Dr Lehne's, *Färber Zeitung*, 1896, p. 477.

les propriétés acides sont très faibles, on peut aussi bien mettre en liberté au moyen de l'acide lactique un peu d'acide chromique dans les solutions de chromates neutres, que d'acide lactique dans les solutions de lactates neutres au moyen de l'acide chromique. L'acide lactique constitue un excellent réducteur pour l'acide chromique, réducteur bien plus énergique que les acides tartrique et oxalique, il agit spécialement bien envers l'acide chromique à l'état d'acide libre, et il est facile de se placer dans des conditions favorables en mettant l'acide chromique en liberté par l'addition d'un acide minéral au bain de mordançage.

Si l'on fait bouillir pendant environ deux heures une solution de

30 parties d'acide lactique à 50 °/₀ et 15 parties de bichromate de potasse
5 — d'acide sulfurique concentré

dans mille parties d'eau on obtient un précipité vert et un liquide clair ne renfermant par trace de chromate de potasse, et la solution fortement acide au début est devenue presque neutre. Il se dégage pendant la réaction qui peut être exprimée par l'équation suivante de l'acide carbonique et de l'aldéhyde



$$CH^3CHOH\text{-}COOH + O = CH^3\text{-}CHO + H^2O + CO^2.$$

L'aldéhyde et l'acide carbonique étant également indifférents vis-à-vis l'oxyde de chrome, ce dernier doit être complètement précipité, à l'inverse de ce qui se passe avec les mélanges d'acide tartrique et d'acide chromique où il reste en partie dissous dans le liquide renfermant les acides glyoxalique et oxalique qui se sont formés.

Si dans le mélange d'acide lactique et d'acide chromique il y a trop d'acide sulfurique, il se forme à la place de l'oxyde de chrome du sulfate ou de l'alun de chrome, d'autre part il faut qu'il y ait suffisamment d'acide lactique pour réduire tout l'acide chromique, et l'expérience a montré qu'il faut à peu près le double d'acide lactique à 50 °/₀ que de chromate de potasse ou de soude. Lorsque l'acide lactique ne se trouve pas en quantité suffisante, la réaction se passe d'une manière toute différente. Si l'on fait bouillir par exemple une solution de :

25 parties d'acide lactique à 50 °/₀ et 30 parties bichromate

on obtient rapidement un précipité brun de chromate d'oxyde de chrome et une solution jaune de chromate de soude ; la réduction est dans ce cas très incomplète.

En présence de la laine, les réactions dont nous venons de parler se passent d'une manière à peu près semblable ; la laine absorbant elle-même un peu d'acide en vertu de son caractère basique, il faut avoir soin, pour obtenir une réduction complète, d'employer un peu plus d'acide sulfurique.

L'auteur recommande le procédé suivant pour mordancer la laine.

La laine bien lavée est d'abord manœuvrée pendant 20 minutes à 75° environ dans un bain auquel on ajoute peu à peu :

1,5 °/₀ de bichromate de potasse en solution
1,5 d'acide sulfurique concentré
3 d'acide lactique à 50 °/₀.

On porte ensuite au bouillon qu'on maintient pendant une demi-heure. La laine prend une couleur verte et le liquide reste clair.

Les quantités indiquées suffisent en général pour les teintures les plus foncées, par exemple avec 25 °/₀ d'alizarine en pâte, ou 5 °/₀ d'alizarine en poudre.

Pour les tissus très épais il faut opérer un peu différemment ; on introduira la marchandise dans le bain de chromate et d'acide sulfurique et on fera bouillir pendant une demi-heure avant d'ajouter l'acide lactique, puis on fera bouillir encore une demi-heure.

D'après les calculs établis par l'auteur, le mordançage au chrome au moyen de l'acide lactique est meilleur marché que le mordançage par les méthodes connues, et d'autre part le mordançage ainsi obtenu ne laisse rien à désirer sous le rapport de la qualité.

Il va sans dire que la réussite de l'opération dépend aussi de la qualité de l'acide lactique employé, mais on trouve maintenant dans le commerce de l'acide lactique à 50 °/₀ qui est presque chimiquement pur et qui est vendu au prix de 100 francs environ les 100 kilogrammes (C. H. Boehringer fils à Niederingelheim a/R).

Nous indiquons, comme de coutume, dans le tableau suivant les principales réactions des matières colorantes nouvelles dont nous avons reçu des échantillons et dont il a été question dans cette Revue.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en excès	de soude caustique en excès	de carbonate de soude en excès	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Vert d'Alizarine cyanine	Farben fabriken vorm. Friedr. Bayer et Cº	Pâte verte	Verte	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Bleu violet
Bleu d'Alizarine (1) S en poudre SR	»	Poudre brune	Brun jaune à froid, passant au vert à chaud et déposant des flocons bleus	Pas de changement	Violet rouge puis bleu	Vert puis bleu	Brun rouge
Violet acide 3B	»	Poudre violette	Violet	Bleuit	Bleuit légèrement, puis précipite	Pas de changement	Brun jaune
Noir Diazoïque(1) R extra	»	Poudre brune	Violet rouge	Violet bleu, puis précipite	Rougit	Rougit	Bleu
Azogrenadine (1) L	»	Poudre rouge brun	Rouge	Pas de changement	Pas de changement	Violette légèrement, puis précipite	Rouge éosine
Ponceau double (1) 4R	»	Poudre rouge	Peu soluble à froid	Décolore et précipite	Rouge brun	Décolore et précipite	Violet bleu
Ecarlate pour soie G	»	»	Rouge jaunâtre rosé	Pas de changement, puis précipite	Fonce et rougit légèrement	Pas de changement, pâlit légèrement	Violet rouge
Brun Benzochrome	»	Poudre brune	Brun	Vert, puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Bleu gris
Naphtindone BB	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brun noir	Violet	Bleu, puis précipite	Bleu, puis précipite	Pas de changement	Vert olive
Brun anthracène acide R	»	»	Brun	Décolore et précipite	Fonce et précipite	Pas de changement	Vert
B	»	»	»	Rougit et précipite	Fonce et précipite	Pas de changement	Violet sale
G	»	»	»	Pâlit légèrement, puis précipite	Rougit et fonce, puis précipite	Rougit	Brun
Noir anthracène acide ST	»	Poudre noire	Violet rouge	Rougit	Bleuit	Bleuit	Vert
L. W.	»	»	»	Pas de changement	»	»	Vert bleuâtre
Noir oxydiamine BG	»	»	Violet bleuâtre	Pas de changement, puis précipite	Rougit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet bleu
Catéchine diamine B	»	Poudre brun noir	Brun	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet
G	»	Brune	Brun	»	»	»	Violet rougeâtre
Vert Naphtol B	»	Verte	Vert jaune	»	Jaunit	»	Jaune brun
Brun tannin B	»	Brun noir	Jaune	Fonce	Fonce et rougit	Fonce légèrement	Brun
Noir solide au chrôme B	Actien Gesellschaft, fur Anilin fabrikation	»	Violet rouge	Bleuit légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu

(1) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 193.

MÉTHODES D'ANALYSE EMPLOYÉES DANS LA FABRICATION DE L'ALIZARINE

Par **A. G. Perkin**.

(*Journal of the Society of Dyers and Colourists*, avril 1897).

La synthèse de l'alizarine, ainsi que sa production industrielle, ont été l'objet de nombreuses communications, probablement parce que, non seulement, c'est un excellent exemple d'une application fructueuse de la recherche scientifique pure à la pratique, mais aussi parce que, vu la complexité des opérations nécessaires dans cette fabrication, la question intéresse à un haut degré l'industriel. Le sujet ayant été si complètement étudié, il peut sembler qu'il ne reste plus rien à en dire, mais il a paru utile à l'auteur d'y ajouter un chapitre de plus : la description des méthodes d'analyse employées pour contrôler la fabrication. Quoique quelques-unes de ces méthodes se trouvent décrites dans les manuels d'analyse, elles n'offrent d'intérêt spécial qu'accompagnées de la description du procédé de fabrication lui-même. C'est pour cette raison que les différentes méthodes d'analyse se trouveront, dans ce qui va suivre, intercalées dans une esquisse rapide du procédé industriel tel qu'il est appliqué actuellement, tout en évitant autant que possible de donner les détails techniques en ce qui concerne les poids de matériaux, températures, appareils, etc., ces points ayant été indiqués fréquemment par différents auteurs.

La conversion de l'anthracène en alizarine repose, comme l'on sait, sur les réactions suivantes :

1° Oxydation de l'anthracène en anthraquinone.

2° Production de l'un ou l'autre des trois acides sulfoniques de l'anthraquinone.

3° Traitement de ceux-ci par un alcali pour donner l'alizarine, l'anthrapurpurine ou la flavopurpurine. Il est nécessaire de considérer séparément ces trois phases ainsi que leurs subdivisions en vue d'illustrer le procédé employé dans l'industrie.

I. — Production de l'anthraquinone

La fabrication de l'anthraquinone dans un état de pureté presque absolue, en partant de l'anthracène brut, est ordinairement divisée en trois phases, et les produits respectifs, anthraquinone brute, anthraquinone purifiée et anthraquinone pure, sont presque toujours soumis à l'analyse. Mais, avant d'entrer dans les détails de ces analyses, il est bon de jeter un coup d'œil sur l'évaluation de l'anthracène lui-même, car c'est là-dessus que se basent tous les procédés de détermination des anthraquinones commerciales.

Anthracène brut. — La richesse de l'anthracène brut que l'on rencontre dans le commerce varie de 25 à 50 $^0/_0$ et cette variation est due à une purification plus ou moins parfaite à laquelle il a été soumis. Pour donner une idée des impuretés mélangées à l'anthracène, on peut citer les suivantes comme s'y trouvant presque toujours, quelle que soit la qualité de la houille dont le produit provienne. Ce sont : le phénanthrène, le pyrène, le crysène, le méthylanthracène, le carbazol et l'acridine.

Les méthodes primitivement employées pour la détermination du pour cent d'anthracène dans le produit brut reposent toutes sur la dissolution des impuretés présentes, plus solubles que l'anthracène, dans les différents dissolvants. On employait trois procédés respectivement connus sous les noms de procédé au sulfure de carbone, procédé au pétrole et sulfure de carbone, et procédé à l'alcool. Les détails de ce dernier procédé suffiront à expliquer les détails pratiques de tous les autres.

Procédé à l'alcool. — 20 grammes de l'échantillon sont traités par 100 centimètres cubes d'alcool à 98 $^0/_0$ bouillant, et la portion qui est insoluble après refroidissement est filtrée, lavée à l'alcool froid et séchée à 100°. Le poids de ce produit était considéré comme représentant le poids d'anthracène pur contenu dans l'échantillon. Il n'est pas difficile de comprendre que le résidu n'est pas toujours formé d'anthracène pur, et que, par suite, les résultats sont assez inexacts. De plus, il est impossible d'obtenir l'hydrocarbure pur par simple lavage en partant du produit brut, car, parmi les substances étrangères qui l'accompagnent, il s'en trouve, comme le carbazol par exemple, qui se comporte d'une façon très analogue à l'anthracène vis-à-vis des dissolvants usuels. La seule méthode rapide pour éliminer ces impuretés, mais qui n'est pas applicable à une détermination quantitative, consiste à distiller l'anthracène brut avec de la potasse caustique. Dans ces conditions, l'anthracène n'est que faiblement attaqué, tandis que les impuretés sont partiellement décomposées, et il reste dans la cornue un résidu composé en majeure partie d'une combinaison de carbazol avec la potasse. Si le produit qui a distillé est lavé avec du sulfure de carbone, puis cristallisé dans la benzine, on obtient de l'anthracène chimiquement pur.

Cependant, même dans ce cas, il faut une certaine expérience pour choisir comme point de départ une matière première convenable si l'on veut obtenir de l'anthracène incolore possédant la fluorescence bleue caractéristique.

Essai suivant Luck. — Actuellement, l'anthracène est presque universellement essayé par une méthode basée sur sa conversion en anthraquinone indiquée pour la première fois par Luck et modifiée ensuite par MM. Meister Lucius et Brüning et autres.

Voici comment on opère : 1 gramme d'anthracène brut est dissous dans 45 centimètres cubes d'acide acétique glacial, puis on ajoute avec précaution 15 grammes d'acide chromique et on laisse digérer pendant 4 à 5 heures. Par refroidissement, il se dépose des cristaux formés en majeure partie d'anthraquinone ; après avoir laissé reposer douze heures, on dilue avec 400 centimètres cubes d'eau, et, après une demi-heure, on recueille l'anthraquinone. On lave d'abord à l'eau, puis avec une solution bouillante de soude caustique à 1 $^0/_0$, de nouveau à l'eau, et finalement on sèche.

Telle est la méthode primitive de Luck ; mais comme l'expérience a montré que l'anthraquinone obtenue n'était pas pure, deux méthodes furent proposées pour la soumettre à une purification plus complète : 1° une oxydation par le permanganate en solution alcaline ; 2° traitement par l'acide sulfurique à 10 $^0/_0$ d'anhydride à la température de 100° C. La première de ces deux modifications n'est plus usitée et, par suite, ne sera pas décrite.

Dans la deuxième, l'anthraquinone obtenue, comme il a été dit, est traitée par 10 grammes (5 centimètres cubes) d'acide et le mélange est chauffé au bain-marie pendant une heure ; on le laisse ensuite séjourner pendant la nuit dans une atmosphère humide pour provoquer la cristallisation de l'anthraquinone, qui est insoluble dans l'acide sulfurique étendu. On ajoute de l'eau froide, filtre, lave à l'eau, puis avec une solution bouillante d'alcali étendu, de nouveau à l'eau et on sèche. On pèse le produit sec, on détermine le poids de cendres qu'il laisse par calcination, et par un calcul simple on trouve le poids d'anthracène nécessaire pour fournir cette quantité d'anthraquinone.

On trouve ainsi de suite la richesse de l'échantillon examiné. Une impureté très fréquente dans l'anthracène commercial est le méthylanthracène, presque exclusivement la modification β, car il a été impossible à l'auteur d'y découvrir même des traces de la modification α. Pendant que les principales impuretés qui accompagnent l'anthracène sont, ou transformées en acides solubles dans l'eau, ou complètement décomposées durant l'essai de Luck, le β méthylanthracène comme son homologue inférieur est converti en la quinone correspondante. Cependant, cette dernière en présence d'un excès considérable d'acide chromique et par une digestion prolongée subit une transformation en acide anthraquinone β-carbonique. Cet acide étant soluble dans les alcalis étendus et bouillants peut être séparé de l'anthraquinone, et c'est sans doute sur ce fait que repose le lavage de l'anthraquinone avec une solution bouillante de soude étendue.

La nature des substances qui accompagnent l'anthraquinone, et qui nécessite un traitement à l'acide sulfurique de Nordhausen à 100° C pour les séparer, n'a pas encore été jusqu'ici nettement définie. On a émis l'opinion que ces substances sont probablement des quinones, lesquelles sont, comme l'anthraquinone, stables vis-à-vis de l'acide chromique, mais en diffèrent en ce qu'elles sont transformées en acides sulfonés à la température de 100° C.

Mais, si tel était le cas, il serait remarquable que ces hydrocarbures, qui sont convertis par oxydation en des substances si stables, n'aient pas été depuis longtemps isolés de l'anthracène brut. Il paraît presque évident que ces composés ne peuvent pas être des dérivés de substitution inconnus de l'anthracène, car les anthraquinones dérivées des quelques anthracènes substitués que l'on connaît ne sont pas converties en acides sulfoniques quand on les traite par l'acide de Nordhausen à 10 $^0/_0$ à la température de 100° C. Il est un fait qui, jusqu'ici, n'a pas encore été noté, ou tout au moins qui, s'il est connu, n'a pas été publié, et qui pourrait jeter un peu de lumière sur la nature de ces impuretés : c'est qu'ordinairement il existe dans l'anthraquinone à cette phase de l'essai, une certaine quantité de chrome présent évidemment à l'état de sel. La présence de ce ou de ces sels se comprend aisément, car de tels composés de chrome insolubles se forment fréquemment quand on fait réagir l'acide chromique sur une substance organique au sein de l'acide acétique glacial. Par exemple, dans la conversion de la méthylanthraquinone en acide anthraquinone carbonique par cette méthode, le produit principal de la réaction n'est pas l'acide libre, mais bien son sel de chrome ; l'on pourrait encore citer de nombreux exemples analogues. Pour décomposer de telles combinaisons, il est, en général, nécessaire d'employer de l'acide sulfurique concentré à la température de 100° C, et, dans le cas de l'essai de l'anthracène, la purification par le traitement à l'acide de Nordhausen est, jusqu'à un certain point, due à cette action.

Le chrome a pu se trouver engagé dans une combinaison, non seulement avec l'acide anthraquinone carboxylique, mais aussi avec d'autres acides ou phénols provenant d'une oxydation partielle des impuretés présentes dans l'anthracène brut. Lorsque le chrome a été séparé, ces produits sont décomposés ou sulfonés par une action ultérieure de l'acide, ou tout au moins ils

sont dans une forme telle qu'ils se trouveront séparés par le traitement à l'alcali dilué. L'anthraquinone obtenue dans l'essai de Luck ne peut pas être considérée comme chimiquement pure, quoiqu'elle soit très près de l'être ; elle peut encore contenir une trace de méthylanthraquinone si l'échantillon était de mauvaise qualité. L'oxydation du méthylanthracène en méthylantraquinone se fait très facilement, mais il n'en est pas de même de l'oxydation de cette dernière en acide anthraquinone carbonique, à moins d'opérer en solution étendue et avec un grand excès d'acide chromique. Il est, de plus, probable qu'en présence d'autres matières oxydables comme celles qui existent dans l'anthracène brut, la méthylanthraquinone restera inattaquée jusqu'à complète oxydation des autres impuretés.

H. Bassett a proposé récemment de soumettre l'anthraquinone produite à une seconde oxydation par un mélange d'acides chromique et nitrique et de lui faire subir ensuite le traitement à l'acide sulfurique d'après la méthode ordinaire. L'emploi d'acide nitrique pour la seconde oxydation devrait être généralement adopté, car, par ce moyen, il ne reste pas de méthylanthraquinone inattaquée, les sels de chrome des impuretés sont détruits et le produit final est très probablement de l'anthraquinone pure.

Tous les anthracènes commerciaux sont divisés en deux classes A et B, mais généralement cette distinction ne se rapporte pas à leur richesse en anthracène. L'expérience a montré que pendant que certains anthracènes bruts donnent facilement de l'alizarine de bonne qualité, il en est d'autres qui ne donnent ce résultat que par des procédés spéciaux. Autrefois cette distinction était fondée sur l'apparence cristalline de l'anthraquinone obtenue dans les essais, la qualité A étant caractérisée par la formation de cristaux exempts de matière feutrée mal définie, tandis que cette dernière était obtenue en quantité assez considérable si l'on avait affaire à de l'anthracène de qualité B. Mais réellement, la manière la plus sûre d'essayer un anthracène à ce point de vue consiste à en convertir une plus ou moins grande quantité en alizarine, soit dans le laboratoire, ou mieux dans l'usine même.

La manière dont les échantillons se comporteront, et la qualité de l'alizarine produite donneront à coup sûr les meilleurs renseignements sur la valeur commerciale de l'anthracène employé.

La nature des impuretés qui, par leur présence, font classer un anthracène dans la qualité B, n'est pas complètement connue ; cependant le β-méthylanthracène s'y rencontre très fréquemment. Dans le traitement ordinaire, le β-méthylanthracène est d'abord converti en quinone et finalement en méthylalizarine, etc., qui teint en nuances plus ternes et moins solides que la vraie alizarine ; de même, à moins d'employer des précautions spéciales, la méthylalizarine qui se produit, et qui est une pâte brun foncé, souille l'aspect de l'alizarine dont la couleur doit être aussi claire que possible. La méthylanthraquinone se distingue de l'anthraquinone par sa très grande solubilité dans la benzine, et sa présence peut être ainsi facilement reconnue dans une anthraquinone commerciale.

L'impureté la plus gênante qui peut exister dans un anthracène est la paraffine. Vu la difficulté avec laquelle elle entre en réaction, elle se trouve inattaquée dans les différentes opérations et empêche les filtrations. Sa présence peut être décelée en chauffant un échantillon de l'anthracène suspecté avec de l'acide sulfurique à 100° C ; toutes les matières qui composent l'échantillon sont sulfonées dans ces conditions, excepté la paraffine qui reste insoluble après addition d'eau. Il y a très peu d'anthracènes commerciaux qui contiennent cette impureté, car sa présence en abaisse considérablement la valeur ; aussi la paraffine est-elle toujours séparée, si possible, avant de vendre le produit.

Anthraquinone brute. — Pour faciliter l'oxydation de l'anthracène, il est d'abord sublimé à l'aide de vapeur ordinaire ou surchauffée ; le produit obtenu se trouvant dans un état de fine division est plus apte à réagir. Il est ensuite mis en suspension dans la quantité nécessaire d'une solution bouillante de bichromate de soude à laquelle on ajoute graduellement de l'acide sulfurique. L'anthraquinone qui en résulte est recueillie et lavée ; elle est généralement de couleur brune.

Pour l'analyse de ce produit il faut faire deux essais :

1° Déterminer la quantité d'anthraquinone capable de se former.

2° Déterminer la quantité d'anthraquinone effectiement présente.

La première opération est tout simplement un essai de l'anthracène suivant la méthode de Luck. Pour faire le second essai, on opère ainsi : 10 grammes d'échantillon bien pulvérisé sont traités par 10 à 15 grammes d'acide sulfurique à la température de 100° pendant une heure en ayant soin d'agiter quelquefois. L'anthracène qui n'a pas été oxydé ainsi que les principales impuretés qui accompagnent l'anthraquinone se trouvent dans ces conditions sulfonées, de sorte qu'en laissant digérer la masse foncée avec de l'eau bouillante, ces impuretés se trouvent dissoutes et laissent l'anthraquinone dans un plus grand état de pureté. L'anthraquinone est recueillie, lavée, séchée et pesée, puis on lui fait subir un traitement ultérieur pour la purifier complètement. Pour cela, 1 gramme est dissous dans 10 grammes d'acide sulfurique de Nordhau-

sen et la solution chauffée à 100° pendant une heure ; elle est ensuite placée dans une atmosphère humide pendant 12 heures pour en provoquer la cristallisation. On y ajoute alors de l'eau, recueille les cristaux, lave à l'eau, avec de l'alcali dilué, de nouveau à l'eau, sèche et pèse. Du poids ainsi obtenu on déduit le pour cent en anthraquinone pure contenu dans le produit du traitement de 10 grammes de produit brut par l'acide sulfurique, il est facile d'en déduire le pour cent d'anthraquinone pure contenu dans l'anthraquinone brute elle-même.

Lorsqu'on compare les résultats obtenus par la méthode qui vient d'être décrite avec ceux obtenus par la méthode de Luck, on trouve généralement que cette dernière donne des résultats trop élevés. On peut, à l'aide de la différence entre les deux résultats, en déduire la quantité d'anthracène non oxydé qui se trouve présent dans l'échantillon.

L'expérience a montré qu'il est nécessaire de conserver une faible quantité d'anthracène non oxydé, car, si l'oxydation est poussée jusqu'au bout, on éprouve de grandes difficultés dans la purification. Cela est dû à l'oxydation de certaines impuretés qui ne sont plus alors attaquées par l'acide sulfurique et, par suite, séparées par le traitement à l'eau.

Si, cependant, le précédent essai montrait la présence d'une grande quantité d'anthracène non oxydé, il faudrait faire subir au produit industriel un nouveau traitement au bichromate et à l'acide sulfurique.

Anthraquinone purifiée. — La première purification que l'on fait subir à l'anthraquinone brute consiste en un traitement avec environ poids égal d'acide sulfurique à la température de 100° pendant un jour. Le produit lavé constitue l'anthraquinone purifiée.

La méthode employée pour son analyse consiste à en traiter 1 gramme par 10 grammes d'acide de Nordhausen, la suite des opérations étant identique à la seconde partie de l'essai de l'anthracène. L'anthraquinone purifiée contient ordinairement de 93 à 95 % d'anthraquinone, quoique dans certaines fabriques où l'on opère la purification à froid, le pour cent peut descendre à 92 ou même 90.

Parmi les autres impuretés qui peuvent encore être contenues dans cette anthraquinone se trouvent des traces de matières minérales, des hydrocarbures ayant échappé à la sulfonation et quelquefois un peu de méthylanthraquinone. La teinte grise ou verte de l'anthraquinone est due à la présence d'une petite quantité d'un produit coloré, amorphe, insoluble dans les solvants usuels et contenant de l'azote. Peut-être est-ce un dérivé du carbazol ou d'une autre substance azotée accompagnant l'anthracène commercial. La présence ou l'absence de méthylanthraquinone dépend évidemment de la qualité de l'anthracène employé, et quand elle est présente, la quantité variera suivant la température à laquelle l'anthraquinone purifiée a été filtrée de la solution acide après sulfonation des impuretés. La méthylanthraquinone est modérément soluble dans l'acide sulfurique dilué bouillant, et surtout lorsque ce dernier contient d'autres acides sulfoniques en solution (Perkin, *Trans. Chem. Soc.*, 1894, p. 842). De sorte que si la filtration est effectuée pendant que la solution est chaude, il y aura plus de méthylanthraquinone séparée que si la solution était froide. Le liquide filtré chaud contient aussi des traces d'anthraquinone ; il est ordinairement refroidi, et le dépôt est recueilli avant de jeter le liquide.

Anthraquinone pure. — Les méthodes employées pour la purification finale de l'anthraquinone sont, pour ainsi dire, variables d'une usine à l'autre. Les trois procédés suivants ont été les plus usités.

a) Un deuxième traitement de l'anthraquinone purifiée, par l'acide sulfurique à environ 100° C, comme il a été dit pour l'anthraquinone brute.

b) Sublimation à l'aide de vapeur surchauffée.

c) Cristallisation dans un dissolvant approprié.

Pour la séparation complète de la méthylanthraquinone, ce dernier procédé est le plus convenable, cette substance étant plus soluble dans les dissolvants usuels que l'anthraquinone elle-même. Pendant la sublimation, une grande partie de cette impureté se trouve de même séparée, car elle est probablement partiellement décomposée.

L'estimation de l'anthraquinone pure se fait comme celle de l'anthraquinone purifiée, c'est-à-dire comme la seconde partie de l'essai de l'anthracène.

L'on peut aussi faire usage de moyens spéciaux pour l'examen de l'anthraquinone, tels que : l'analyse organique, cristallisation fractionnée, etc., et ceci peut être utile lorsqu'on a affaire à un échantillon d'origine inconnue. Mais toutefois, la meilleure garantie au point de vue de sa qualité est la nature de l'alizarine qu'un échantillon donné peut fournir. L'anthraquinone pure du commerce contient de 96,5 à 99 % d'anthraquinone.

II. — Sulfonation de l'anthraquinone

L'anthraquinone sulfonée d'après les méthodes ordinaires donne naissance à un acide monosulfonique et à deux acides disulfoniques, lesquels, par l'action des alcalis concentrés, sont convertis respectivement en alizarine, anthra et flavopurpurine. En opérant à basse température et avec le minimum d'acide, on obtient principalement l'acide mono, tandis qu'à une plus haute

température et avec plus d'acide on aurait les deux acides disulfoniques en quantités variables. Dans l'industrie ces opérations sont quelquefois désignées sous les noms de *sulfonation bleue ou écarlate*, ces désignations se rapportant à la nuance de l'alizarine qui en résulte.

Sulfonation bleue (*Blue sulphonation*). — Dans cette opération l'anthraquinone est généralement chauffée avec son poids d'acide sulfurique à 40 % SO^3 à la température de 140 à 160° pendant dix à quatorze heures.

Le produit de la réaction consiste approximativement en 55 % d'acide monosulfonique, 15 % de mélange d'acides disulfoniques et 30 % d'anthraquinone non attaquée. On reprend la masse par l'eau bouillante, on sépare par filtration l'anthraquinone non entrée en réaction, puis on neutralise partiellement le liquide filtré par du carbonate de soude.

Par refroidissement, le sel de sodium de l'acide anthraquinone monosulfonique cristallise, il est filtré et lavé à l'eau. Le liquide filtré, qui contient le mélange des acides disulfoniques, peut être neutralisé complètement ou bien peut être soumis à un traitement spécial.

Anthraquinone inattaquée. — Afin d'économiser le temps, cette substance est ordinairement pesée à l'état humide ; on y dose l'humidité dont on tient compte ensuite. Pour l'analyse de la substance sèche, 1 gramme est dissous dans l'acide acétique cristallisable bouillant, et la solution traitée par l'acide chromique (la moitié de la quantité ordinairement employée) comme dans la première partie de l'essai de l'anthracène. Comme le produit a déjà subi un traitement assez prolongé à l'acide sulfurique, l'autre partie de l'essai est négligée. Quoique pratiquement cette anthraquinone soit maintenant très pure, l'essai accuse cependant un pour cent généralement plus bas que celui trouvé au début de l'opération. Cela tient en partie à l'accumulation, dans cette anthraquinone, de la matière minérale contenue dans l'anthraquinone qui maintenant se trouve sulfonée, et aussi à des traces d'acide sulfonique non extrait. L'anthraquinone qui a été précipitée par l'eau de ses solutions dans l'acide sulfurique est quelque peu difficile à filtrer et à laver.

Anthraquinone monosulfonate de sodium. — Ce sel, tel qu'il est produit industriellement, est une substance presque chimiquement pure, et le seul dosage qu'on y fait est une estimation de l'humidité. Lorsque, dans sa préparation, l'on emploie une anthraquinone contenant de la méthylanthraquinone, le sel ne devrait cependant pas renfermer du méthylanthraquinone monosulfonate de sodium, car ce dernier est facilement soluble dans l'eau ; sa présence indiquerait un lavage incomplet.

Comme il a été dit, les eaux de lavage et la liqueur filtrée contiennent principalement un mélange des deux acides disulfoniques. Si ce liquide est neutralisé, et les sels convertis en matière colorante, il n'est pas nécessaire d'en faire l'analyse car, connaissant le poids d'anthraquinone employée dans la sulfonation, et, d'autre part, la quantité d'anthraquinone monosulfonate de sodium et d'anthraquinone inattaquée, on en déduit la quantité d'acides disulfoniques par différence. Cependant, si l'on veut connaître sa composition on peut en faire l'analyse d'après la méthode ci-dessous.

Sulfonation écarlate (*Scarlet sulphonation*). — Dans cette opération, l'anthraquinone est chauffée avec deux fois son poids d'acide fumant à 40 % à la température de 220–240° ; cependant ces conditions peuvent être variées suivant la nuance à obtenir.

Généralement, la totalité de l'anthraquinone est sulfonée, sauf dans certains cas où une très faible quantité est inattaquée (environ 1 %) ; cette anthraquinone est séparée par filtration après avoir traité la masse par l'eau bouillante. Quand la solution du mélange des deux acides disulfoniques est neutralisée et directement convertie en couleur, il n'est pas nécessaire de l'analyser, car la quantité d'anthraquinone employée à sa production est connue. Mais, lorsque l'on veut séparer ces deux acides disulfoniques, il faut soumettre l'un des deux produits à une analyse.

En effectuant cette séparation industriellement, dans le cas où l'on a employé une anthraquinone très pure (par exemple de l'anthraquinone restée inattaquée dans une sulfonation bleue) la solution aqueuse contenant les deux acides disulfoniques est complètement neutralisée par du carbonate de soude, puis évaporée jusqu'à commencement de cristallisation.

Par refroidissement on obtient une masse semi solide de laquelle on sépare par filtration les cristaux du sel de soude de l'acide α disulfonique qu'on lave légèrement. Vu son assez grande solubilité, il est difficile de le laver complètement, de sorte que le produit final contient en général, à côté de traces de sel de soude de l'acide β disulfonique, un peu de sulfate de soude.

Pour l'analyse, la première opération est le dosage de l'humidité ; ensuite le résidu solide est inciné avec du nitrate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique. Il est bien établi que les sels de soude d'acides sulfoniques calcinés dans ces conditions donnent un résidu de sulfate de soude ; c'est en cela que consiste la méthode pour doser le sodium dans un sel pur de ce genre. Mais, comme le produit industriel mentionné contient déjà du sulfate de soude comme impureté, il faut en tenir compte dans le résidu. Par un calcul simple on se rendra compte que 412 parties d'un anthraquinone disulfonate de sodium perdent par calcination 270 parties de leur poids, et, par suite, à une perte de 270 parties, correspond un poids de 472 de sel de sodium.

Ceci est exprimé par l'égalité

$$\frac{270 \times 1{,}526 \times 100}{412} = \text{p. 100 de sel pur} ;$$ ou bien en l'appliquant à l'analyse

$$\frac{\text{Perte par calcination} \times 1{,}526 \times 100,}{\text{Poids de substance sèche}} = \text{pour cent de sel pur dans la substance sèche.}$$

La liqueur filtrée et les eaux de lavage du sel α contiennent principalement le sel β. Sa valeur est calculée par différence sans faire d'analyse. Cependant, dans certains cas, l'on emploie pour la préparation des acides disulfoniques une anthraquinone légèrement impure. La solution de la masse est alors neutralisée par un lait de chaux ou par de la craie, car le sulfate de chaux provenant de l'excès d'acide sulfurique entraîne dans sa précipitation les principales impuretés. On filtre, et la solution filtrée est traitée par du carbonate de soude afin de convertir les sels de calcium des acides sulfoniques en sels de sodium. Si l'on désire effectuer une séparation des sels de sodium préparés par ce procédé, il est ordinairement préférable de les analyser tous les deux, afin d'avoir une idée exacte de leur richesse ; quelquefois l'on obtient un produit qui contient un mélange des sels des acides mono et disulfoniques. Pour de tels mélanges, aucune détermination analytique exacte ne peut être employée ; le mieux à faire est d'en convertir dans le laboratoire un échantillon en matière colorante. Le poids de cette dernière indiquera la valeur en anthraquinone du mélange des sels de sodium.

III. — Fusion avec les alcalis. — alizarine

Les sels de sodium des acides anthraquinone sulfoniques sont chauffés sous pression avec une solution très concentrée de soude caustique, avec addition de chlorate de potasse ou de nitrate de soude. La durée de l'opération varie ; pour la formation de l'alizarine il suffit de quelques heures, tandis que, pour la production d'anthra et flavopurpurine, il faut plus longtemps. En général on peut dire que la formation des produits à nuancer les plus jaunes demande le plus de temps.

De temps en temps on prend des échantillons de la masse ; une portion de poids connu est dissoute dans un volume connu d'eau bouillante et neutralisée par un acide. On peut laver, sécher et peser la matière colorante précipitée, et comme on connaît approximativement le poids total de la masse, on a ainsi une assez bonne idée du progrès de la réaction. Cependant, avec un peu d'expérience, on peut en juger d'après l'apparence du précipité, de la couleur du filtrat en solution alcaline ou acide, et en tenant compte aussi de la durée pendant laquelle l'opération a été en train. Des essais spéciaux dont il sera question plus bas permettent de déceler la présence de métahydroxyanthraquinone ou d'acides anthra et iso-anthraflaviques.

Alizarine. — La fusion avec l'alcali étant terminée, la masse est dissoute dans beaucoup d'eau, neutralisée par un acide, et, après refroidissement, la couleur précipitée est passée au filtre-presse et lavée. Quelquefois on emploie des méthodes spéciales pour récupérer la soude caustique ; mais ces méthodes compliquent les opérations et ne rentrent pas dans le cadre de cette étude. Les différentes nuances d'alizarine sont placées sur le marché sous forme de pâte contenant ordinairement 20 % de matière sèche. A l'état de précipité la matière est plus facilement soluble dans l'eau chaude qu'après avoir été préalablement séchée, et l'on évite ainsi les taches dans les opérations de teinture.

L'alizarine sortant des filtres-presses présente une teneur très variabe, en matière sèche : aussi est-il nécessaire d'y doser l'humidité.

Cette opération est effectuée à la température de 100° C. dans des capsules plates en platine ressemblant en apparence à des couvercles de boîtes d'étain cylindriques. Avec de tels récipients le séchage est terminé en quelques minutes. On pèse et on détermine la matière inorganique par incinération ; généralement, une pâte à 20 % ne contient pas plus de 2 % de matières minérales, quoique l'on rencontre souvent des échantillons qui en contiennent jusque 5 % ; une plus grande quantité nuirait, paraît-il dans la teinture.

La cendre consiste ordinairement en sels de sodium ou de calcium et contient quelquefois des sels de plomb ou de fer ; la présence de sels de ce dernier métal dans l'alizarine doit être évitée avec soin si l'on veut obtenir des teintures brillantes.

Les propriétés tinctoriales de la pâte sont comparées avec celles d'une alizarine type de valeur connue et de même nuance, qui a été obtenue d'une anthraquinone sulfonée d'une manière similaire. Pour cela, on se sert de coton mordancé suivant cinq rayures dont deux consistent en mordant d'alumine de concentration différente, deux autres en mordant de fer, également de concentration différente, et enfin le cinquième qui est un mélange de fer et d'alumine ; on en emploie environ 25 centimètres. Les teintures sont faites dans des vases de préférence en verre, d'environ 600 centimètres cubes de capacité et placés suivant une rangée dans un bain-marie de cuivre chauffé au gaz ; ordinairement un bec de gaz se trouve sous chaque vase afin d'avoir une tempé-

rature aussi égale que possible dans chaque vase. On pèse 5 grammes de la pâte à 20 % et on la met en suspension dans 1 litre d'eau ; on prélève 50 à 70 centimètres cubes de cette solution et après y avoir ajouté 4 centimètres cubes d'une solution d'acétate de chaux à 1 %, on ajoute à 500 centimètres cubes d'eau pour chaque vase. On s'arrange de façon à amener la température à 80° C. en une heure, puis on maintient à cette température pendant une demi-heure.

Après lavage à l'eau chaude, les échantillons sont bien battus avec des maillets de bois puis lavés de nouveau jusqu'à ce que les particules de matière colorante adhérentes soient presque totalement enlevées. Ce traitement est suivi de deux savonnages dans un récipient de cuivre étamé contenant pour chaque échantillon une solution de 5 grammes de savon dans 1 litre d'eau. Dans le premier savonnage la température est maintenue à 60° C. pendant une heure, dans le second elle est maintenue à 80° C. pendant la même durée ; les échantillons sont ensuite lavés, puis séchés à la température ordinaire. Cette méthode donne des résultats qui ont été reconnus très utiles pour comparer des produits industriels. Très fréquemment l'on teint aussi des échantillons en rouge turc, et ceux-ci, après avoir été savonnés comme à l'ordinaire, sont chauffés sous pression avec une solution de savon à laquelle on a ajouté une trace de protochlorure d'étain. Par ce traitement les nuances acquièrent un plus beau brillant. L'essai préliminaire qui permet de reconnaître quelle est la nuance de l'échantillon, et qui a été décrite par l'auteur (*Journ. Soc. Chem. Industry,* mai 1894), repose sur le fait que la couleur de la solution alcaline d'une alizarine est comparable à la nuance de la teinture qu'elle peut fournir.

Une pâte d'alizarine ne contenant comme matière colorante que de l'alizarine peut renfermer comme impureté de la métahydroxyanthraquinone, tandis qu'un échantillon contenant de l'anthra et flavopurpurine peut être souillé par des acides iso et anthraflaviques, mais ils peuvent tous contenir en plus de l'anthraquinone.

L'anthraquinone peut se trouver en dissolvant l'échantillon dans un alcali très dilué ; par filtration l'anthraquinone insoluble reste sur le filtre.

Hydroxyanthraquinone. — Une solution alcaline et chaude de la pâte est traitée par de l'eau de baryte, et le précipité de sel de baryum de l'alizarine est séparé par filtration. Si la liqueur filtrée est colorée en rouge, et si, rendue acide, elle laisse déposer par refroidissement un précipité jaune c'est que l'échantillon contient de la mono-hydroxyanthraquinone.

Acides Iso et Anthraflaviques. — A un échantillon de la pâte mis en suspension dans de l'eau bouillante on ajoute de l'eau de baryte (il n'y a pas d'alcali présent dans ce cas) et la laque insoluble est filtrée.

Si le liquide est rouge et donne par neutralisation un précipité jaune, c'est que ces deux substances sont présentes.

Aujourd'hui, par suite de la grande concurrence, l'alizarine atteint une pureté tellement grande, que la quantité des impuretés ci-dessus mentionnées dans les différentes pâtes d'alizarine est pratiquement négligeable.

L'alizarine est souvent traitée, pendant sa préparation, d'une manière telle qu'il ne peut pas se trouver de métahydroxyanthraquinone dans le produit final ; et, quoique la plupart des écarlates contiennent les acides anthraflaviques, ceux-ci ne s'y trouvent ordinairement qu'en faibles traces seulement.

En terminant, on peut aussi noter l'analyse d'une substance qui n'est plus employée aujourd'hui dans la fabrication de l'alizarine : le dichloroanthracène ; ce dernier était analysé exactement de la même façon que l'anthracène en le convertissant en anthraquinone.

Il est inutile de citer ici les analyses se rattachant aux méthodes de régénération du bichromate ; dans ces cas, les analyses sont conduites d'après les méthodes bien connues.

A. R. W.

ANALYSE DE QUELQUES TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

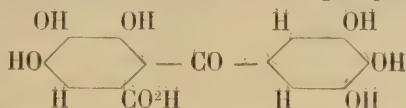
Sur la constitution de l'acide tannique.

Par M. **Ugo Schifp.**

(*Gazz. Chim.*, *21 novembre 1896*).

Dans un mémoire de l'année dernière (1), je me suis occupé des propriétés optiques de l'acide digallique. Tous les dérivés de l'acide naturel examinés alors furent reconnus dextrogyres, tandis que l'acide synthétique se trouva être inactif.

Cherchant une formule de constitution à atome de carbone asymétrique, j'ai admis une formule à combinaison acétonique résultant de deux résidus galliques :



Déjà alors, je fis voir que cette formule renferme un atome de carbone asymétrique si on admet, pour la benzine, la formule diagonale de Claus. Mais en même temps je fis pressentir la possibilité de certaines objections qui seraient à même d'être soumises à une vérification expérimentale.

Acide acétotannique. — La formule acétonique ci-dessus permet de prévoir à *priori* l'introduction de six radicaux acétyles dans l'acide tannique, tandis que, jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à en introduire plus de cinq.

Pour m'affranchir des incertitudes que présente le dosage de l'acétyle, j'ai préféré la détermination directe de la quantité d'acide acétotannique qu'on pouvait obtenir en partant d'une quantité connue d'acide tannique.

Dans ce but, on adopta les méthodes suivantes :

1° Ébullition répétée avec un excès d'anhydride acétique.

2° Ébullition avec un mélange d'anhydride et de chlorure d'acétyle.

3° Ébullition avec l'anhydride additionné d'une petite quantité de chlorure zincique anhydre.

Dans tous les cas, 100 parties d'acide tannique desséché à 130-140° fournirent 164 à 165 parties d'acide acétotannique.

Or, l'introduction de six acétyles aurait dû donner 174 parties d'acide acétotannique, tandis que pour cinq acétyles, le calcul fait prévoir 165,2 du même acide. Cet acide traité par l'anhydride acétique en tube scellé à 150-155° se décompose partiellement, et le produit, de couleur foncée, renferme de l'acide triacétogallique. Dès lors, il est impossible d'introduire dans l'acide digallique plus de cinq groupements acétylés.

L'acide pentacétotannique est également dextrogyre. Comme il est insoluble dans l'eau et assez peu soluble dans l'alcool, on eut recours à l'action dissolvante de l'acide acétique glacial, soit pur, soit dilué de son volume d'alcool à 95 °/₀. Pour avoir un terme de comparaison, on détermina également pour une autre variété d'acide tannique la rotation dans l'eau, l'alcool et les dissolvants dont il vient d'être question.

Les rotations consignées dans le tableau ci-dessous se rapportent à une solution à 1 °/₀ pour un tube 100 millimètres de longueur.

	Eau	Alcool	Alcool et acide acétique	Acide acétique
Acide tannique (Schering)	0°,67	0°,12	0°,12	0°,20
Acide tannique (Trommsdorf)	0°,50	—	0°,17	—
Acide pentacétotannique	—	—	0°,17	0°,20

L'acide tannique appartient donc à la série des corps dont la rotation est notablement influencée par le dissolvant, tandis que l'introduction des acétyles ne produit, pour le même dissolvant, qu'une légère déviation de l'angle de rotation. Calculant, d'autre part, de l'acide pentacétotannique la quantité d'acide tannique, on trouve que ce dernier, sous forme de dérivé acétique, possède une rotation plus forte que l'acide pur et dissous dans le même véhicule.

Sels basiques. — Quelques métaux forment, surtout en milieu faiblement alcalin, des tannates dans lesquels tout l'hydrogène des oxhydryles phéniques se trouve substitué, comme par exemple :

Tannate tricuivrique.	$Cu^3(C^{14}H^4O^9)$
Tannate triplombique	$Pb^3(C^{14}H^4O^9)$
Tannate ammoniaco-cuivrique	$Cu^2(NH^4)^2C^{14}H^4O^9 + H^2O$
Tannate amido-mercurique.	$(N^2H^6Hg)C^{14}H^4O^9$

(1) *Gazz. chim.* 1895, XXV, II, page 437.

et d'autres sels analogues (1). Dans ces sels, à côté de l'hydrogène du carboxyle, on ne trouve pas plus de cinq atomes d'hydrogène substitués.

Ce fait encore plaide, en faveur de l'existence de cinq oxhydryles phéniques seulement dans l'acide digallique.

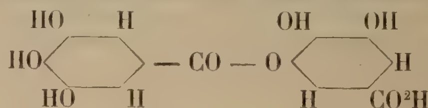
Formation de rufigallol. — Traité à 100° par l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique donne un bon rendement en acide rufigallique (hexaoxyanthraquinone). Comme dans la formule acétonique de l'acide tannique se trouve déjà un groupe quinonique, on devrait supposer que cet acide forme du rufigallol plus facilement que ne le fait l'acide gallique. Cependant, tel n'est pas le cas. Soumis à l'action de l'acide sulfurique à 100°, l'acide tannique produit un abondant dégagement de gaz sulfureux, et il se transforme en une masse noire en partie carbonisée, mélangée à une certaine quantité de rufigallol. Ce dernier ne provient pas directement de l'acide tannique, mais de l'acide gallique formé par dédoublement d'une partie du premier à la faveur de l'eau mise en liberté par suite d'une décomposition partielle de l'acide sulfurique.

Si au début on maintient la température à 60° et ensuite, pendant quelques heures, à 70-80°, il ne se produit que peu de gaz sulfureux. La solution sulfurique versée dans l'eau abandonne une matière noire, floconneuse, facilement soluble dans le carbonate sodique. Cette solution, soumise à une précipitation fractionnée par l'acide chlorhydrique dilué, fournit un composé brun qui, lui aussi, semble être de nature quinonique, mais qui diffère du rufigallol et par ses réactions et par ses propriétés de pouvoir cristalliser. Déjà, J. Lœwe (2) avait fait voir que le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide tannique diffère du rufigallol.

Formation d'hydrazone. — Soumis à l'action de l'hydroxylamine ou de la phénylhydrazine, l'acide tannique ne fournit qu'une matière résineuse qui ne donne lieu à aucun produit pouvant conduire à la formation d'un hydrazone. Pour éviter l'oxydation et la résinification, on a fait usage de phénylhydrazine en solution sulfurique, sans d'ailleurs qu'on ait obtenu un meilleur résultat.

Si l'on considère encore que l'acide tannique se transforme par hydrolyse en acide gallique avec une facilité à laquelle on n'aurait pû s'attendre de la part d'un composé acétonique, on conviendra que les tentatives qui viennent d'être exposées ne produisent aucun argument en faveur de la formule acétonique de l'acide tannique.

Action de l'acide bromoprotocatéchique sur le gallate potassique. — La formule qui, mieux que les autres, exprime la manière d'être de l'acide tannique, ses relations avec l'acide gallique, ainsi que la composition des tannates est encore la formule ancienne :



qui, il est vrai, ne renferme aucun atome de carbone asymétrique.

Suivant B. Hunt (3), l'acide digallique se formerait par l'action de l'acide bromoprotocatéchique sur le gallate potassique.



L'acide bromoprotocatéchique fut préparé, selon Barth (4), par l'action directe du brome sur l'acide protocatéchique. Par cristallisation dans l'eau, cet acide se dépose en aiguilles incolores fondant à 220°.

Il a été chauffé avec un petit excès de gallate potassique et d'alcool pendant cinq à six heures au réfrigérant ascendant, ou bien en tube scellé à 100°, ou encore en solution aqueuse en tube scellé à 100-105° sans que les deux corps aient agi l'un sur l'autre. Je regrette que cette synthèse n'ait pu être confirmée par mes expériences. Le produit de la réaction fut épuisé jusque dans ses dernières portions, mais ne put fournir de l'acide digallique.

L'acide bromoprotocatéchique en solution aqueuse pas trop diluée précipite l'albumine, la colle et le sulfate de quinine. Mais ces précipités peuvent être distingués déjà par leur aspect des précipités correspondants produits par l'acide digallique. Or, Hunt a été induit en erreur par ces réactions, et il n'avait fait aucune analyse de son acide. A la différence de l'acide tannique, l'acide bromoprotocatéchique n'est pas précipité de sa solution aqueuse par les sels sodiques ou potassiques.

La formule acétonique n'étant donc pas admissible, ne pouvant, d'autre part, trouver une formule à carbone asymétrique, on avait émis un doute : la rotation optique de l'acide tannique ne serait-elle pas due à la présence d'un corps étranger qui s'y trouverait peut-être à l'état de glycose ?

(1) Sur la formule des tannates et ses relations avec celle de l'acide digallique, cf. mon mémoire *Gazz. chim.*, 1874, p. 540. — (2) *Zeitschr. anal. chem.*, 1872, p, 330. — (3) *Journ. chem. Soc.*, 1885, 48, 1228. — (4) *Ann. d. Chem.*, 1867, 142, 246.

Les considérations suivantes montrent, cependant, qu'une telle supposition n'est pas soutenable. Une partie de mes préparations d'acide tannique fut analysée, et, de cette manière, la teneur en acide tannique vrai me fut connue. Si on voulait admettre que, pour un produit à 96 °/₀ d'acide tannique l'angle de rotation de 0°,67 soit dû exclusivement aux 4 °/₀ d'impuretés, on devrait prendre en considération que ces 4 °/₀ ne constituent réellement que 0,04 °/₀ de la solution à 1 °/₀. C'est donc à cette minime quantité que serait due une rotation de 0°,67 pour un tube de 100 millimètres de longueur. Dès lors, une solution à 1 °/₀ devrait fournir, pour 100 millimètres, une rotation de 16°,75, rotation qui est environ trente-deux fois plus forte que celle de la glycose ; d'ailleurs, on ne connaît point, jusqu'à présent, un corps possédant un pouvoir rotatoire aussi fort. Le même raisonnement conduit à l'impossibilité de la présence de colle végétale qui, du reste, est lévogyre et ne peut exister, de par sa nature même, dans une solution d'acide tannique.

Il est évident, dès lors, que la rotation est due à l'acide tannique. Je l'ai prouvé, en faisant bouillir, avec un vingtième de son volume d'acide chlorhydrique, une solution d'acide tannique dont l'angle de rotation était déterminé au préalable. Après transformation complète en acide gallique, la rotation ne se manifeste plus. La glycose et les substances analogues exigent une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique suffisamment concentré pour être détruites jusqu'à l'inactivité optique. Or, en faisant usage d'acide fortement dilué, comme dans le cas présent, il est probable que cette décomposition complète n'aurait pas été obtenue.

Florence, Institut des Haute-études.

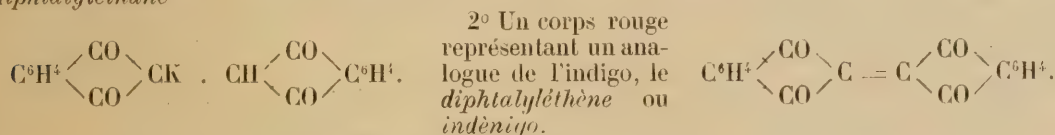
Sur un analogue de l'indigo dans la série de l'indène, le diphtalyléthène

Par **M. V. Kaufmann**

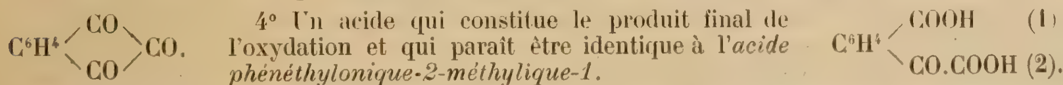
(*D. Chem. G.* t. XXX, p. 382).

Des considérations théoriques sur la cause de la couleur des composés organiques ont engagé l'auteur à examiner les propriétés d'une substance analogue à l'indigo, dans lequel les groupes imides seraient remplacés par des groupes carbonyles. Il est parti, pour préparer ce composé, du *dicétohydrindène* (Indandione) $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH^2$. Après plusieurs essais infructueux l'auteur a remarqué que lorsqu'on dissolvait, dans le but d'en préparer le sel de potassium, le composé ci-dessus dans la quantité calculée de lessive de potasse, il restait toujours sur le filtre, après lavage, une petite quantité d'une substance verte, à peine soluble dans l'eau, qui se forme en plus grande quantité lorsqu'on fait passer de l'air ou de l'oxygène dans la solution ; l'emploi de l'eau oxygénée ou du persulfate de potassium conduisit enfin à l'obtention d'un analogue de l'indigo, mais l'auteur constatait aussi qu'il se forme suivant les conditions de la réaction quatre composés différents, bien caractérisés, dont deux ont pu être obtenus jusqu'ici en quantité suffisante pour pouvoir être identifiés ; ce sont :

1° Un composé vert devenant jaune par les acides et constitué par le sel de potassium du *diphtalyléthane*



3° Une substance brune qui est, très probablement, le *tricétohydrindène* ou *indantrione*



Le diphtalyléthène correspond sous beaucoup de rapports à l'indigo par ses propriétés telles que la solubilité dans l'aniline, l'acide sulfurique, la stabilité et la sublimation, mais il n'est pas doué de celles qui permettent son emploi industriel ; les sels alcalins du diphtalyléthène étant à peu près insolubles dans l'eau, il n'est pas possible de s'en servir pour établir une cuve. Comme ils sont cependant un peu solubles dans l'eau bouillante, on peut les fixer à chaud sur les fibres animales qu'ils teignent en vert.

On a préparé le *sel de potassium du diphtalyléthane* en dissolvant 5 grammes de dicétohydrindène dans 2 gr. 25 de lessive de potasse et 50 centimètres cubes d'eau oxygénée à 1/2 à 3/4 °/₀, filtrant et chauffant environ trente minutes au bain-marie. Après avoir filtré et lavé à plusieurs reprises, avec de l'eau chaude additionnée de lessive de potasse, la masse verte qui reste sur le filtre a été extraite plusieurs fois avec de l'alcool ; cette solution concentrée laisse déposer par

refroidissement le sel de potassium sous la forme d'une masse cristalline vert foncé. En faisant bouillir ce composé avec de l'acide acétique cristallisable, le diphtalyléthène qui le souillait encore ainsi que la potasse passent en solution, tandis que le diphtalyléthane reste sous la forme d'une poudre amorphe et jaune, peu soluble dans les véhicules ordinaires. Il cristallise de l'aniline en aiguilles microscopiques, fusibles en se décomposant au-dessus de 200°.

Pour obtenir le *diphtalyléthène* (indénigo), la meilleure méthode consiste à dissoudre 5 grammes de dicétohydrindène avec 2 gr. 2 de potasse caustique dans 50 centimètres cubes d'eau, et d'ajouter peu à peu 11 gr. 25 d'une solution de persulfate de potassium à 80 °/₀ neutralisé avec de l'ammoniaque. La réaction commence à la température ordinaire, on la termine au bain-marie en ayant soin de neutraliser au fur et à mesure l'acide sulfurique qui se forme, puis après vingt minutes on filtre et on lave à l'eau chaude alcaline. Le précipité rouge ou brun cristallise dans l'aniline en aiguilles fines, semblables à l'alizarine, qui subliment au-dessus de 200° en développant une vapeur rouge et en se décomposant en partie. L'acide sulfurique ordinaire dissout le diphtalyléthène avec une coloration rouge éosine et fluorescente ; l'acide sulfurique à 48 °/₀ le dissout à chaud avec une couleur bleu-rouge et ne le décompose pas encore, même au-dessus de 200° ; l'acide sulfonique qui se forme n'a pas encore pu être examiné. La lessive de potasse bouillante décompose peu à peu le diphtalyléthène.

Le tricétohydrindène qui n'a pu être encore analysé se forme en même temps que le précédent lorsqu'on oxyde avec de l'eau oxygénée à 3-3 1/2 °/₀ ; il cristallise en feuillets fusibles à 190-206° en se décomposant.

Enfin l'acide *phénéthylonique-2-méthylique-1-* constitue très probablement le produit qui prend naissance lorsqu'on fait réagir quatre molécules de persulfate sur la solution maintenue neutre du dicétohydrindène.

Sur les matières colorantes azoïques dérivées des acides sulfoniques de l'α-Naphtol et de l'α-Naphtylamine.

Par MM. L. Gattermann et H. Schulze.

(*D. chem. G.* t. XXX, p. 50).

On trouve énoncé dans la littérature scientifique relativement à la formation des matières colorantes azoïques dérivées des acides sulfoniques de l'α-naphtol et de l'α-naphtylamine, les deux lois suivantes :

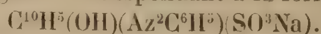
1° Lorsque la position para relativement à l'hydoxyle ou au groupe amido est libre, le résidu diazoïque se fixe dans cette position.

2° Lorsque la position para est occupée par un groupe sulfo, si la position ortho reste libre, le résidu diazoïque s'y fixe.

Si l'on considère la littérature technique sur ces mêmes sujets, on voit bientôt qu'il se forme, dans bien des cas, la position para étant libre, des matières colorantes de la série ortho, et l'on sait dans l'industrie que de telles matières colorantes se forment lorsque, la position para étant libre, un groupe sulfo occupe la position ortho relativement à celle-ci dans le même noyau ou dans le second noyau la position péri.

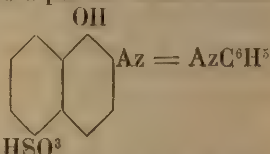
Ces faits connus depuis longtemps dans l'industrie n'ont jamais été prouvés au point de vue scientifique, et les auteurs se sont proposé de combler cette lacune.

Ils ont examiné à cet effet la matière colorante qui prend naissance par l'action du chlorure de diazo-benzène sur l'*acide 1-naphtol-5-monosulfonique* dont ils ont analysé le sel acide de sodium cristallisé en feuillets rouges et correspondant à la formule :



$$C^{10}H^5(OH)(Az^2C^6H^5)(SO^3Na).$$

En réduisant ce colorant au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique concentré, ils ont obtenu un acide amido-naphtol-sulfonique $C^{10}H^5(OH)AzH^2(SO^3H)$ lequel cristallise en longues aiguilles ou en feuillets incolores. Ils ont éliminé de cet acide le groupe sulfo par la méthode de Friedländer, qu'ils ont modifiée en ce sens qu'ils ajoutent peu à peu un excès d'amalgame de sodium à la solution de l'acide dans le sulfite neutre de sodium en y faisant passer un courant d'acide sulfureux ; ils ont ainsi obtenu un *amidonaphtol* cristallisé en aiguilles incolores qui a été caractérisé comme étant l'amidonaphtol 1, 2, d'où il résulte que la matière colorante en question doit avoir la constitution,



ce qui est conforme à l'opinion adoptée dans l'industrie.

Les auteurs ont ensuite examiné la matière colorante azoïque qui prend naissance par l'action du chlorure de diazobenzène sur l'*acide 1-naphtylamine-5-sulfonique* (acide de Laurent).

Le *sel de sodium* cristallise en feuillets rouges et correspond à la formule $C^{10}H^5(AzH^2)(Az^2C^6H^5)SO^3Na$.

Dans le but de déterminer si ce colorant appartenait à la série ortho ou à la série para, les auteurs ont mis à profit une réaction utilisée par H. Goldschmidt qui a trouvé que les dérivés benzylidéniques des matières colorantes para-amido-azoïques, chauffés avec l'acide chlorhydrique, éliminaient de la benzaldéhyde, tandis que ceux des colorants de la série ortho ne sont pas scindés dans les mêmes conditions.

Le dérivé benzylidénique de la matière colorante ci-dessus a été obtenu en chauffant 3 heures à 140° en tube scellé 0 gr. 5 de colorant avec 5 grammes d'alcool et 0 gr. 6 de benzaldéhyde ; il correspond à la formule $C^{23}H^{17}SAz^3O^3$ et n'a pas donné de benzaldéhyde après avoir été chauffé pendant 2 heures sous pression, à 150°, avec de l'acide chlorhydrique.

En outre, les auteurs ont obtenu en réduisant la matière colorante, un acide naphtylène diamine-sulfonique identique à celui qui a été préparé par Witt en réduisant le colorant résultant de l'action du chlorure de diazobenzène sur l'acide 2-amidonaphtalène-5-monosulfonique, et, en éliminant dans cet acide le groupe sulfo par l'amalgame de sodium, ils ont isolé des produits de la réaction la naphtalène diamine 1.-2.

La matière colorante en question appartient donc à la série ortho.

Des recherches analogues faites en partant des matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 1-naphtol-3-monosulfonique avec le chlorure de diazobenzène et de l'acide 1-naphtylamine-3-monosulfonique avec le chlorure de p-nitrodiazobenzène ont montré que, dans ces deux cas également, le résidu diazoïque entrait en position ortho.

La formation des matières colorantes azoïques dérivées des acides sulfoniques de l'α naphtol et de l'α naphtylamine est donc soumise aux deux règles suivantes :

1° Lorsque la position para relativement à l'hydroxyle ou au groupe amido est libre, et qu'il ne se trouve, par rapport à celle-ci, aucun groupe sulfo en position ortho dans le même noyau, ou en position péri dans le second noyau, les matières colorantes qui se forment appartiennent à la série para.

2° Lorsque la position para est occupée, ou, lorsque étant libre, il se trouve un groupe sulfo en position ortho ou péri par rapport à celle-ci, les matières colorantes qui se forment appartiennent à la série ortho.

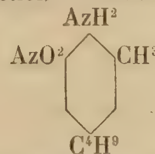
Le fait, connu dans l'industrie, que l'acide 1-naphtol-2,5 disulfonique n'est pas susceptible de se copuler avec les dérivés diazoïques est une nouvelle preuve à l'appui de ces deux règles pour la justification desquelles les auteurs continuent leurs recherches.

Dérivés du butyltoluène.

Par **M. A. Baur-Thurgau.**

(*D. chem. G.* t. XXX, p. 303).

L'auteur a préparé le *nitrobutyltoluène symétrique* qui n'était pas encore connu ; il a, dans ce but, nitré l'acétylbutyl-o-toluidine fusible à 164° en faisant réagir à froid l'acide nitrique à 100 % sur la base acétylée en solution dans l'acide acétique. Il a obtenu dans cette réaction un *dérivé dinitré* fusible à 199° et un *dérivé mononitré* fusible à 147°, les bases correspondantes résultant de la saponification de ces dérivés au moyen de l'acide sulfurique, fondent à 131° et à 81°. La base mononitrée fournit par réduction une base diamidée qui, chauffée en solution alcoolique avec la phénanthrène-quinone se transforme immédiatement en un dérivé phénazinique fusible à 153° ; la constitution de la *nitrobutyltoluidine* en question est donc :

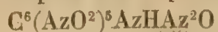


Le dérivé diazoïque de cette base bouilli avec de l'alcool donne le *mononitrobutyltoluène* correspondant qui se présente sous la forme d'une huile à odeur aromatique agréable, distillant à 120° sous une pression de 15 mm., et se concrétant bientôt par le refroidissement pour fondre ensuite à 32°.

Ce nitrobutyltoluène symétrique ne fournit par nitration aucun composé doué de l'odeur du musc artificiel, mais un mélange de divers acides nitro-carboxyliques.

Si l'on cherche à éliminer le groupe amido de la base mononitrée dont il vient d'être question, au moyen du nitrite d'amyle et de l'acide sulfurique en présence d'alcool ou au moyen de l'acide nitreux gazeux, on obtient une petite quantité de mononitrobutyltoluène, et en outre, de la *trinitrobutyltoluidine* fusible à 168° ainsi que du *dinitrobutyltoluène*.

La base trinitrée ne se laisse plus diazoter, mais elle forme avec les alcalis des sels rouge-jaune. Chauffée en solution alcoolique avec de la potasse et du bromure d'éthyle, elle fournit un *dérivé mono-éthylique* fusible à 113°. Elle donne enfin par nitration énergique un composé cristallisé en aiguilles jaune pâle, fusibles à 224° dont les sels alcalins sont difficilement solubles dans l'eau froide et colorés en jaune intense ; ce composé très explosible correspond à la formule



$$C^6(AzO^2)^5AzHAz^2O$$

EXPLOSIFS

La nouvelle poudre de guerre russe : le pyrocollodion

(*Engineering*, 5, 12 et 19 février 1897).

On a beaucoup parlé, en ces derniers temps, des résultats ballistiques extraordinaires fournis par la nouvelle poudre sans fumée adoptée par le gouvernement russe. Il nous a paru intéressant de nous renseigner sur les diverses circonstances qui ont accompagné la découverte de cet explosif, et ce sont les résultats de notre enquête que nous allons essayer d'exposer.

Cette poudre est l'invention d'un éminent chimiste, le professeur Mendeléyeff, dont le nom seul est une garantie suffisante de l'exactitude scientifique avec laquelle ont été conduits les essais.

Dès 1890, le ministre de la marine russe avait sollicité M. Mendeléyeff d'entreprendre une étude générale des poudres sans fumée. Dans l'été de la même année, l'éminent professeur se rendit successivement à Londres et à Paris où il puisa les premiers renseignements nécessaires à ses recherches, et peu de temps après, il obtint de l'amirauté russe la création d'un laboratoire spécial pour l'étude des explosifs alors en usage.

A cette époque, nos connaissances relatives à la poudre de guerre sans fumée étaient à peu près les suivantes :

Ces poudres se divisaient en deux classes principales : les poudres de fulmi-coton et les poudres à base de nitroglycérine. L'une et l'autre avaient été utilisées avec succès dans les armes de petit calibre, et même avec les canons de calibre inférieur à 15 centimètres. Dans ce dernier cas, on était parvenu à des résultats satisfaisants en adoptant une forme spéciale de grains, et, pour les poudres de fulmi-coton, en modifiant légèrement la composition de l'explosif. Néanmoins, l'emploi de la poudre sans fumée pour le chargement des grosses pièces restait encore à l'état de problème, et les informations précises sur ce sujet faisaient absolument défaut.

On savait en outre que la nitroglycérine employée à la fabrication des explosifs sans fumée n'était pas pure, et que la proportion de collodion dans les explosifs à base de coton-poudre était extrêmement variable. Au seul point de vue chimique, il restait donc fort à faire.

C'est au mois d'octobre 1890 que furent entreprises les premières recherches sur la composition et les propriétés des constituants fondamentaux de la poudre de guerre, et en particulier sur les nitro-celluloses.

On sait que la cellulose, traitée par l'acide nitrique ou par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique peut donner : soit du fulmi-coton — matière explosive renfermant 12,7 à 13,5 % d'azote et environ 57 % d'oxygène — qui est insoluble dans un mélange d'éther et d'alcool ; soit du collodion, substance beaucoup moins explosive, renfermant 11 à 12 % d'azote, qui est au contraire facilement soluble dans l'alcool éthéré. En fait, d'autres dérivés peuvent encore prendre naissance ; mais, à ne considérer que les véritables agents de propulsion, le coton-poudre et le collodion présentent seuls quelque intérêt, puisque toutes les poudres sans fumée renferment l'un ou l'autre de ces constituants, et parfois même tous les deux.

Les méthodes actuelles permettent d'obtenir à volonté le coton-poudre ou le collodion ; mais toutes ces méthodes ne sont qu'approximatives. Dans la fabrication des différentes espèces de nitro-cellulose, et en particulier des mélanges de collodion et de coton-poudre (c'est-à-dire de la plupart des poudres dites *à base de fulmi-coton*), la composition du produit obtenu dépend d'une foule de circonstances telles que : durée de l'opération, température, humidité de l'atmosphère, etc. ; en sorte que le principal défaut des explosifs modernes est le manque d'uniformité.

M. Mendeléyeff entreprit donc tout d'abord l'étude du collodion. Et cette étude était d'autant plus utile que le nombre des méthodes proposées pour la fabrication de ce produit est considérable, et que chacune d'elles fournit, ou prétend fournir, un collodion déterminé, sensiblement différent de tous les autres. Après une première série d'essais systématiques, M. Mendeléyeff remarqua que, dans les conditions ordinaires de préparation (immersion de la cellulose dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique), on pouvait arriver à obtenir un dérivé nitré qui, de même que le collodion, est soluble dans l'alcool éthéré. Ce dérivé renferme environ 12,5 % d'azote ; il est insoluble dans l'alcool, se dissout très aisément dans un excès d'alcool éthéré, mais se gélatinise dans une faible quantité de ce dissolvant. Cette nouvelle forme de nitro-cellulose est intermédiaire entre le coton-poudre ordinaire à 13 % d'azote et le collodion ordinaire à 11,5 % d'azote. En conséquence, on lui a donné le nom de *pyrocollodion* qui rappelle à la fois la *pyroxyline* (coton-poudre) et le collodion.

La pentanitrocellulose d'Eder étant représentée par la formule



$$C^{12}H^{15}(AzO^{2})^{5}O^{10}$$

la composition du pyrocollodion sera représentée par l'expression



$$C^{30}H^{38}(AzO^{2})^{12}O^{25}.$$

La pentanitrocellulose d'Eder renferme 12,75 % d'azote ; le pyrocollodion en renferme 12,44 %. Cent parties de cellulose sèche donnent 169,4 parties de pentanitrocellulose et 166,7 parties de pyrocollodion.

C'est ce pyrocollodion qui forme la base de la poudre de guerre nouvellement adoptée par le gouvernement russe, et qui a donné des résultats ballistiques si remarquables. Quant à sa préparation même, elle est encore tenue secrète.

Il n'est pas inutile de calculer dès à présent le volume de gaz produit par la combustion de cet explosif. Connaissant l'équation qui représente la combustion d'une substance, et en admettant que tous les produits de cette combustion sont à l'état gazeux, il est facile, au moyen de la loi d'Avogadro et Ampère, de calculer le volume de ces gaz pour une température et une pression données.

Dans le cas du pyrocollodion, l'équation de combustion est la suivante :



$$C^{30}H^{38}Az^{12}O^{49} = 30\ CO + 19\ H^{2}O + 6\ Az^{2}.$$

Les poids correspondants sont :

$$30 \times 28 + 19 \times 18 + 6 \times 28 = 1350$$

et les volumes :

$$30 \times 2 + 19 \times 2 + 6 \times 2 = 110.$$

En d'autres termes, 1350 parties en poids de pyrocollodion donnent 110 volumes de gaz, soit 81,5 volumes pour 1000 parties, ce que l'on exprime par

$$V_{1000} = 81{,}5.$$

Cette valeur de V_{1000} est bien supérieure à celle que fournit la poudre noire ordinaire ou même la poudre chocolat pour laquelle V_{1000} est voisin de 30. Elle dépasse encore de beaucoup la valeur fournie par les poudres de fulmi-coton et de nitroglycérine plus riches en azote.

La découverte de cet explosif n'est pas le fait d'un simple hasard. Et la preuve, c'est qu'en observant certaines règles, on est arrivé à produire d'une façon courante une poudre de composition fixe, renfermant invariablement 12,5 % d'azote, se gélatinisant en totalité, se laminant en tablettes, rubans, etc., et donnant après dessiccation une masse élastique, homogène, translucide, dont l'aspect rappelle assez bien la colle forte ou le celluloïd, et susceptible de faire explosion dans un espace clos sans laisser trace de résidu solide.

En ce qui concerne sa stabilité, le pyrocollodion supporte l'essai d'Abel, non seulement pendant dix ou vingt minutes comme le fulmi-coton ordinaire, mais pendant une heure entière, surtout si le lavage à l'eau a été suivi d'un lavage à l'alcool.

La poudre préparée au moyen du pyrocollodion, c'est-à-dire obtenue par gélatinisation, laminage et séchage de cette substance, résiste très bien à la température de 110° C. Pour les pyrocollodions parfaitement lavés, on peut prolonger l'action de cette température pendant huit heures sans que le papier réactif de l'essai d'Abel présente la moindre coloration rouge.

Avant d'adopter d'une façon définitive ce nouveau type d'explosif, il était indispensable d'étudier son mode de combustion en faisant varier la dimension des grains ou des tablettes. Ces essais de laboratoires ont été multipliés au moyen de bombes munies de jauges d'écrasement. De cette manière, on a pu déterminer l'épaisseur des tablettes correspondant à la vitesse de combustion de la poudre ordinaire employée dans les canons de 47 millimètres à tir rapide et dans le fusil de guerre de 8 millimètres.

D'autres expériences comparatives ont été faites avec des grains et des tablettes de plus grandes dimensions. On est ainsi parvenu à régler la dimension des tablettes, de manière à réaliser à volonté une vitesse de combustion variant de 10 à 200 dix-millièmes de seconde — vitesse qui est mesurée par la durée d'écrasement de la jauge. Ces expériences ont montré que la vitesse de combustion varie en raison inverse de l'épaisseur des tablettes, et que, pour le pyrocollodion en particulier, la durée de la combustion (c'est-à-dire la durée d'écrasement de la jauge) devient exactement n fois plus grande lorsque l'épaisseur est augmentée n fois, alors que, pour les autres poudres sans fumée, cette augmentation de durée est toujours inférieure à n. Dans ces conditions, on peut arriver à donner aux tablettes une épaisseur telle, que la poudre de pyrocollodion puisse être utilisée au chargement des plus grosses pièces sans addition de substances destinées à atténuer sa vitesse de combustion. On sait, en effet, que cette précaution est indispensable avec toutes les poudres à base de fulmi-coton actuellement en service.

La nouvelle poudre présente le double avantage de brûler régulièrement, et de brûler avec

une vitesse relativement faible, deux conditions essentielles pour réaliser de grandes vitesses initiales.

Le tableau I résume les résultats obtenus par M. Smirnoff au laboratoire de l'amirauté russe. Ces résultats ont été atteints avec des pressions supérieures à 2000 atmosphères. Pour le fulmi-coton et le pyrocollodion la charge était de 2,48 drams (4 gr. 39) et la densité de charge 0,2. Pour les poudres de nitroglycérine (cordite et ballistite) la charge était de 2,2 drams (3 gr. 90) et la densité de charge 1,8. Dans le tableau ci-joint T représente l'épaisseur des tablettes en pouces (1) et R la durée de la combustion, c'est-à-dire la durée d'écrasement de la jauge, en secondes.

TABLEAU I

Pyrocollodion		—	Poudre de nitroglycérine	Pyrocollodion	—	Poudre de fulmi-coton	Pyrocollodion (valeurs calculées)
T	R	T	R	R	T	R	R
pouces	secondes	pouces	secondes	secondes	pouces	secondes	secondes
0,00354	0,0012 — 0,0015	0,0215	0,002	0,0049	0,0276	0,0027	0,0044
0,0256 — 0,0284	0,004 — 0,0061	0,0394	0,002	0,006	0,0551	0,007	0,0081
0,031	0,0114	0,063	0,003	0,0091	—	—	—
0,551	0,0450	0,1181	0,006	0,016	—	—	—
—	—	0,1968	0,013	0,026	—	—	—
—	—	0,2126	0,012	0,0277	—	—	—

On voit, d'après les chiffres de ce tableau, que la poudre de pyrocollodion brûle beaucoup plus lentement que toutes les autres poudres sans fumée

Malgré les résultats très satisfaisants constatés dès le début, le choix du pyrocollodion comme poudre de guerre ne fut décidé qu'après une étude très complète des autres poudres sans fumée actuellement en service. Sans entrer dans le détail de tous ces essais, nous donnerons les résultats obtenus avec la cordite.

L'analyse chimique de la cordite a montré que cet explosif est formé des constituants suivants :

Nitroglycérine	57 °/°	Hydrocarbures	5,1 °/₀
Coton-poudre	29,07	Cendres	0,34
Collodion	8,15	Humidité	0,34.

Sa composition élémentaire est :

Carbone	23,3 °/₀	Hydrogène	3,06
Oxygène	58,20	Azote	15,10
Cendres	0,34.		

La transformation intégrale de l'hydrogène en eau et du carbone en protoxyde de carbone exige 55,5 °/₀ d'oxygène. D'autre part, la transformation intégrale de l'hydrogène en eau, et du carbone en acide carbonique exigerait 84,8 °/₀ d'oxygène. La cordite ne renfermant que 58 °/₀ d'oxygène, sa combustion est donc imparfaite ; et c'est là d'ailleurs un fait d'expérience. Il en est de même pour toutes les variétés de poudres sans fumée.

En raison même de la nécessité où se trouvait le gouvernement russe d'adopter sans retard un explosif répondant aux exigences de l'armement moderne, on résolut d'abréger dans la mesure du possible les recherches purement théoriques, et de ne poursuivre les essais que dans une seule classe d'explosifs. On avait à choisir entre les explosifs à base de nitroglycérine et les explosifs à base de fulmi-coton. C'est à ces derniers que l'on donna la préférence, probablement parce que la pyroxyline était fabriquée couramment depuis plusieurs années en Russie, tant pour la préparation des poudres à fusil que pour le chargement des torpilles « Ce choix, fait remarquer M. Mendeléyeff, était d'autant plus rationnel, que les progrès réalisés depuis 1892 dans la fabrication des poudres de nitroglycérine sont à peu près nuls, et que le défaut capital de ces explosifs résidera toujours dans l'action destructive qu'ils exercent sur le métal des canons ».

Il nous reste à classer les résultats fournis par l'emploi du pyrocollodion au chargement des pièces de différents calibres. Mais auparavant, quelques remarques sont nécessaires.

En déterminant les propriétés ballistiques d'un explosif quelconque, plusieurs facteurs sont à considérer. Et, parmi eux, le plus important est le rapport de la vitesse initiale du projectile à

(1) 1 pouce = 2,2399 centimètres.

la pression déterminée par la combustion de la poudre. Ce rapport, que nous désignerons par $\frac{V}{P}$ est la véritable caractéristique de l'explosif.

Il y a lieu encore de déterminer la force vive développée par l'unité de poids de l'explosif considéré. Cette force vive est directement proportionnelle au produit du poids du projectile par le carré de la vitesse, et inversement proportionnelle au poids de la charge de poudre. Nous la désignerons par l'expression

$$\frac{WV^2}{w}$$

dans laquelle W et w (poids du projectile et poids de la charge) sont évalués au moyen de la même unité de mesure.

Pour abréger, nous désignerons par T la force vive dans les tableaux ci-dessous. Il va de soi que le chargement est d'autant plus économique que T est plus grand.

Toutefois, pour différentes raisons, la valeur d'une poudre ne peut être estimée d'après l'une ou l'autre de ces expressions considérée isolément. En fait, c'est le produit de ces deux rapports qui présente le plus d'intérêt dans l'étude d'un explosif.

Nous poserons donc :

$$\frac{V}{P} \times \frac{WV^2}{w} = \frac{V^3W}{Pw} = Z$$

et nous donnerons simultanément, pour chaque essai, la valeur de ces trois rapports.

Dans les tableaux ci-joints, les valeurs de T et de Z ont été calculées avec W et w exprimés en unités de poids russes. On obtiendra donc des résultats différents (sans, d'ailleurs, que les rapports changent) si l'on convertit ces poids en unités anglaises. Quant aux pressions, elle sont évaluées en atmosphères (14,7 livres par pouce carré).

Les premiers essais ont été faits au moyen d'un fusil de 0,315 pouce dont le canon avait une longueur de 31,69 pouces. Le projectile pesait 13 gr. 77. Les résultats consignés dans le tableau II permettent de comparer le pyrocollodion et le coton-poudre de bonne qualité. Ces deux poudres ont été employées en tablettes de 0,01004 pouce d'épaisseur, et la densité de charge était 1,621.

TABLEAU II

ESSAIS COMPARATIFS : FULMI-COTON ET PYROCOLLODION

Poudres	w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
	grammes	atmosphères	pieds par seconde (1)				
Fulmi-coton .	2,38	2 500	2 050	0,820	243×10^5	199×10^5	861
Pyrocollodion.	2,30	2 081	2 041	0,981	244×10^5	244×10^5	888
»	2,40	2 108	2 687	0,990	247×10^5	247×10^5	870
»	2,50	2 352	2 136	0,908	251×10^5	228×10^5	854

La dernière colonne du tableau II donne le rapport de la vitesse au poids de poudre consommé ; et l'on remarquera que ce facteur diminue à mesure que la charge augmente.

Les valeurs respectives de $\frac{V}{P}$, T et Z montrent clairement la supériorité du pyrocollodion sur le coton-poudre ordinaire, puisque, pour des pressions plus faibles, il donne une vitesse initiale plus grande.

Les nombres précédents ne sont, d'ailleurs, que quelques exemples choisis parmi les nombreux résultats obtenus avec le fusil de 0,315 pouce. Ils suffisent néanmoins à montrer que le pyrocollodion fournit des résultats de tir très constants, et que la pression et la vitesse initiale croissent régulièrement avec la charge.

Ce premier point étant établi, la poudre fut essayée au canon de 1,85 pouce (47 millimètres) à tir rapide. La longueur de la pièce était de 43,574 calibres (soit 80,66 pouces ou 2 m. 048), et le volume de la chambre était de 51,6 pouces cubes (843 centimètres cubes). Avec une charge de 1,58 livre (2) de poudre chocolat et un projectile pesant 3,32 livres, on obtenait une vitesse initiale de 1 970 pieds par seconde pour une pression de 2 030 atmosphères. Les conditions de résistance de la pièce exigeaient que la pression n'excédât pas 2 500 atmosphères.

Les essais, commencés avec cette pièce au mois de mai 1892, furent continués jusqu'en 1893. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'épaisseur des tablettes avait été déterminée de

(1) Les résultats en mètres par seconde s'obtiendront en multipliant les nombres de cette colonne par le facteur 0,3048. — (2) 1 livre = 0 kg. 453.

manière à obtenir sensiblement la même vitesse initiale qu'avec la poudre chocolat. Ces essais ont été faits en employant trois modèles de tablettes d'épaisseurs différentes. On a tiré six coups avec les tablettes les plus minces, vingt quatre coups avec les tablettes d'épaisseur moyenne et sept coups avec les tablettes les plus épaisses. Le poids du projectile était de 3,3 livres.

Les résultats fournis par les tablettes les plus minces sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

ESSAIS DE PYROCOLLODION : TABLETTES MINCES

Nombre de coups	w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
	onces (1)	atmosphères	pieds par seconde				
1	12,04	4 045	2 287	1,118	229×10^5	256×10^5	28,6
1	12,19	2 080	2 298	1,105	229×10^5	253×10^5	28,4
4	12,34	2 147	2 316	1,1079	229×10^5	247×10^5	28,2

Ces résultats montrent la grande régularité du travail effectué par la combustion de la nouvelle poudre. Elle fournit, pour une charge moitié moindre, des vitesses initiales plus grandes que la poudre chocolat.

Les tablettes d'épaisseur moyenne ont donné des résultats non moins intéressants qui sont classés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

ESSAIS DE PYROCOLLODION : TABLETTES DE MOYENNE ÉPAISEUR

Nombre de coups	w	P			V			$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
		minimum	moyenne	maximum	minimum	moyenne	maximum				
1	10,28	1 805	1 810	1 815	1 088	2 002	2 094	1,156	205×10^5	237×10^5	27,9
2 (2)	12,04	1 880	1 945	2 010	2 159	2 159	3 200	1,121	209×10^5	234×10^5	27,3
2	12,34	1 975	1 985	1 995	2 265	2 266	2 268	1,141	220×10^5	252×10^5	27,6
2	12,39	2 010	2 028	2 045	2 286	2 288	2 289	1,128	220×10^5	248×10^5	27,6
4 (2)	12,64	1 970	2 012	2 055	2 287	2 295	2 303	1,141	220×10^5	252×10^5	27,3
8	12,93	1 990	2 025	2 090	2 315	2 328	2 337	1,149	221×10^5	254×10^5	27,1
2	13,23	2 040	2 110	2 180	2 361	2 362	2 363	1,120	223×10^5	250×10^5	26,8

La valeur moyenne du rapport $\frac{V}{P}$, qui est environ 1,13 dans ce cas, est un peu plus élevée qu'avec les tablettes minces. En effet, à mesure que l'épaisseur augmente, la combustion devient plus lente, en sorte que le projectile a le temps de se déplacer d'une plus grande longueur avant que la pression maximum soit atteinte, ce qui revient, en définitive, à une diminution de pression.

La valeur de T est moindre que dans le cas précédent ; mais, d'une façon générale, elle croît en même temps que V et w. Il est facile d'en conclure que, pour réaliser le maximum d'effet utile de la poudre, il faut obtenir des vitesses initiales plus considérables. Mais ici, on se trouve limité par la construction même de la pièce, dont la chambre à poudre doit être renforcée

Les résultats obtenus avec les tablettes de grande épaisseur sont consignés dans le tableau V. Les numéros marqués (2) correspondent encore à des échantillons imparfaitement séchés et contenant une petite quantité du dissolvant.

TABLEAU V

ESSAIS DE PYROCOLLODION : TABLETTES DE GRANDE ÉPAISSEUR

Nombre de coups	w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
	onces	atmosphères	pieds par secondes				
1 (2) . . .	7,25	$< 1\,500$	1 542	—	—	—	—
1 (2) . . .	9,78	$< 1\,500$	1 699	—	—	—	—
2 (2) . . .	12,04	$< 1\,580$	2 040	1 291	183×10^5	286×10^5	25,5
3	12,04	$< 1\,745$	2 105	1 206	194×10^5	234×10^5	26,3

(1) 1 once = 28 gr. 35. — (2) La poudre employée dans ces essais était imparfaitement séchée et retenait une plus grande quantité de solvant.

Une considération générale se dégage de toutes les expériences précédentes : tandis que la vitesse initiale dépend du poids de la charge, c'est-à-dire de la pression, l'épaisseur à donner aux tablettes est essentiellement variable, suivant que l'on se place au point de vue de l'économie de la charge ou bien au point de vue des effets ballistiques à obtenir. Supposons, par exemple, que, pour un canon identique à celui qui servait aux essais, on cherche à déterminer l'épaisseur à donner aux tablettes en vue d'obtenir une vitesse initiale aussi grande que possible sans élever la pression au-delà de 2 100 atmosphères, indépendamment du poids de la charge. Nous voyons que, pour les tablettes de faible épaisseur, $V = 2\,300$ pieds par seconde et $w = 12,19$ onces environ ; pour les tablettes d'épaisseur moyenne, $V = 2\,350$ pieds par seconde et $w = 13,08$ onces environ ; enfin, pour les tablettes de grande épaisseur, $V = 2\,500$ pieds par seconde et $w = 14,44$ onces environ. Il faudrait donc encore augmenter l'epaisseur des tablettes ; mais comme, en même temps, il faudrait augmenter aussi le poids de la charge, on serait forcément conduit à modifier la construction de la chambre à poudre.

Et de fait, en se basant sur les résultats des précédents essais, on a pu constater qu'en augmentant légèrement les dimensions de la chambre, on pouvait réaliser, avec le même canon, une vitesse initiale de 2 625 pieds par seconde sans que la pression excédât 2 300 atmosphères.

Les premiers essais de tir au canon de 1,85 pouce datent de 1892. Les résultats qu'ils donnèrent, et que nous venons de résumer, confirmèrent pleinement les expériences de laboratoire. Ils montrèrent, en outre, que la poudre de pyrocollodion était absolument exempte de fumée, et brûlait sans laisser trace de résidu dans la pièce. En graduant ces expériences, on était arrivé à déterminer l'épaisseur de tablette pour laquelle la poudre de pyrocollodion donne la même vitesse initiale que l'ancienne poudre chocolat, et les résultats avaient même dépassé les prévisions de M. Mendeléyeff. De plus, à égalité de vitesse initiale, la pression était moindre avec le pyrocollodion qu'avec la poudre chocolat. Il semblait donc possible, en choisissant avec soin une épaisseur convenable de tablette et en augmentant le poids de la charge, d'obtenir des vitesses initiales encore plus considérables sans soumettre la pièce à des efforts exagérés. En conséquence, dès 1893, ordre fut donné d'entreprendre la fabrication de la nouvelle poudre, en même temps que l'on procédait à de nouveaux essais, non seulement avec le canon de 1,85 pouce, mais avec tous les modèles de pièces en service, depuis le canon de 1,45 pouce à tir rapide jusqu'au canon de 12 pouces.

Ces expériences eurent lieu au cours du printemps et de l'été de 1893, et nous en donnons plus loin les résultats. En considérant ces résultats, il ne faut pas perdre de vue : 1° que le principal but poursuivi était, non pas de déterminer les vitesses initiales maxima réalisables avec la nouvelle poudre, mais bien de déterminer les pressions correspondant aux vitesses initiales déjà réalisées avec l'ancienne poudre chocolat ; 2° que les quantités de pyrocollodion employées étaient relativement faibles ; 3° enfin, qu'en raison même des imperfections inhérentes à la nouvelle fabrication, on ne pouvait opérer qu'avec sept types de tablettes d'épaisseur différente. Il est bon d'ajouter que, pour un même type, les tablettes n'étaient pas absolument uniformes, et qu'elles retenaient toutes une proportion de dissolvant variant entre 3 et 7 %. Les chiffres que nous donnons ci-dessous n'ont subi aucune correction relative à la température et à la pression atmosphérique, conditions qui ont évidemment varié au cours des essais.

Le premier canon essayé fut celui de 1,457 pouce (longueur de la pièce = 22,75 calibres ; capacité de la chambre = 5 534 pouces cubes) pour lequel une charge de 2,82 onces imprime à un projectile pesant 1,11 livre une vitesse initiale de 1 320 pieds par seconde avec une pression de 1 200 atmosphères, la pression de travail effectif étant de 1 450 atmosphères.

Les résultats fournis par le pyrocollodion sont résumés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

ESSAIS AU CANON DE 1,457 POUCE

Nombre de coups	w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
	onces	atmosphères	pieds par seconde				
1	0,903	875	1 081	1,265	231×10^5	286×10^5	180
2	1,204	928 — 945	1 331 — 1 340	1,432	264×10^5	378×10^5	167
3	1,241	4 040 — 1 165	1 360 — 1 389	1,247	271×10^5	338×10^5	166,6
1	1,279	1 265	1 412	1,116	278×10^5	310×10^5	166
1	1,354	1 440	1 492	1,036	293×10^5	302×10^5	165,8

Si l'on fait abstraction de la première charge (0,903 once) qui était manifestement insuffisante, on voit que le rapport $\frac{V}{w}$ varie très régulièrement avec la charge de poudre, ce qui montre,

d'abord la régularité même de l'explosif, et ensuite la précision des essais. Les quantités $\frac{V}{P}$ et Z décroissent rapidement, ce qui montre que les vitesses atteintes auraient pu être obtenues plus facilement en modifiant encore l'épaisseur des tablettes. Mais l'accroissement régulier de T et la valeur sensiblement constante du rapport $\frac{V}{w}$ indiquent la possibilité d'obtenir des vitesses initiales encore supérieures, même avec l'épaisseur adoptée pour les tablettes.

La poudre de pyrocollodion a encore été essayée au chargement du canon Armstrong de 4,7 pouces. Les résultats obtenus dans ces expériences n'ayant aucune signification, nous pouvons passer à la description des essais conduits avec le canon de 6 pouces.

On a tiré dix-neuf coups, mais en employant chaque fois un mélange de tablettes d'épaisseurs différentes et inégalement séchées. Il est donc impossible de tirer aucune conclusion exacte de ces essais. Nous nous bornerons à donner (tableau VII) les vitesses initiales maxima obtenues avec le projectile ordinaire de 91,41 livres.

TABLEAU VII

ESSAIS AU CANON DE 6 POUCES

Longueur de la pièce (en calibres)	w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
	livres	atmosphères	pieds par seconde				
35	28,89	2 835	2 631	0,928	219×10^5	203×10^5	82
46 (1) . . .	33,47	2 275	2 516	1,106	247×10^5	273×10^5	97

L'épaisseur des tablettes était plus grande dans le premier cas que dans le second ; et, d'autre part, les canons étaient de modèles différents, en sorte que la comparaison des résultats devient à peu près impossible. Toutefois, il est intéressant de remarquer que l'on a pu réaliser une vitesse initiale supérieure à 2 600 pieds par seconde avec une pression très normale. Cette vitesse de 2 600 pieds par seconde est obtenue couramment aujourd'hui avec les canons de modèles courants que possède l'artillerie russe.

Avec le canon de 9 pouces, on a tiré quatre coups seulement avec la nouvelle poudre en tablettes d'épaisseur uniforme. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

ESSAIS AU CANON DE 9 POUCES

w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
livres	atmosphères	pieds par seconde				
50,56	970	1 709	1,73	161×10^5	283×10^5	30,5
63,20	1 550	2 068	1,33	188×10^5	250×10^5	29,5
73,13	1 967	2 323	1,18	205×10^5	242×10^5	28,7
79,45	2 570	2 523	0,98	223×10^5	219×10^5	28,7

La pièce de 9 pouces avait été utilisée jusqu'ici de deux façons différentes :

1° Avec un projectile de 278,06 livres et une charge de 75,84 livres de poudre chocolat. On obtenait ainsi une vitesse initiale de 1 573 pieds par seconde pour une pression de 1 655 atmosphères.

2° Ou bien, avec un projectile de 415,29 livres et une charge de 158,89 livres de poudre chocolat ; et, dans ce cas, on réalisait une vitesse initiale de 1 862 pieds par seconde pour une pression de 2 410 atmosphères.

Dans un cas comme dans l'autre, la valeur de T pour l'unité de poids de poudre chocolat est 90,7 × 105, soit la moitié ou les 2/5 environ de la valeur fournie par la poudre de pyrocollodion. La longueur de la pièce est de 35 calibres et la capacité de la chambre 4 703, 9 pouces cubes.

Avec la poudre de pyrocollodion (résultats du tableau VIII), le rapport $\frac{V}{w}$ varie très régulièrement et se rapproche d'une limite constante, ce qui montre à quel point l'action de cette poudre est régulière. La valeur de T est exactement la même que dans le cas du canon de 1,85 pouces à tir rapide ; et l'on voit ainsi que la poudre de pyrocollodion s'applique aussi bien au chargement des grosses pièces qu'à celui des petites.

(1) Système Canet.

Les derniers essais ont été faits avec la pièce de 12 pouces (longueur = 35 calibres), dont la capacité de chambre est de 13 421 pouces cubes, et qui lance un projectile pesant 731,27 livres. On a employé des tablettes de deux épaisseurs différentes, et, à titre de comparaison, on a également essayé deux poudres chocolat fabriquées, l'une à Okhta et l'autre à Schüsselburg. Les tablettes épaisses de pyrocollodion avaient été séchées uniformément. Les tablettes minces étaient, au contraire, séchées au même degré, mais insuffisamment. Les résultats sont consignés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

ESSAIS AU CANON DE 12 POUCES

Nature de la poudre	w	P	V	$\frac{V}{P}$	T	Z	$\frac{V}{w}$
	livres	atmosphères	pieds par seconde				
Okhta (chocolat)	306,95	2 435	1 977	0,81	93×10^5	75×10^5	5,8
	343,06	2 770	2 114	0,76	95×10^5	72×10^5	5,6
Schüsselburg (chocolat)	356,61	2 115	2 056	0,97	90×10^5	87×10^5	5,4
	343,06	2 312	2 112	0,91	91×10^5	83×10^5	5,3
Pyrocollodion							
Tablettes épaisses	97,51	?	1 182	?	106×10^5	?	10,9
	162,50	1 220	1 807	1,48	147×10^5	218×10^5	10,0
	225,70	2 535	2 578	1,02	215×10^5	219×10^5	10,3
Tablettes minces	162,50	1 367	1 854	1,36	154×10^5	209×10^5	10,3
	183,27	1 850	2 092	1,13	175×10^5	198×10^5	10,3
	201,32	2 122	2 284	1,08	183×10^5	204×10^5	10,2
	221,19	2 603	2 471	0,95	201×10^5	191×10^5	10,1

La régularité avec laquelle les valeurs de $\frac{V}{P}$ et de $\frac{V}{w}$ varient, montre que les vitesses nécessaires peuvent être obtenues pour les pièces de gros calibre, sans risque d'irrégularité dans les résultats à mesure que la pression augmente. Nous voyons également que, pour des pressions de 2 700 atmosphères développées par les poudres chocolat, on a obtenu une vitesse initiale d'environ 2 500 pieds par seconde.

C'est au mois de juin 1893 qu'eurent lieu les essais au canon de 12 pouces. M. Mendeléyeff était alors absent de Saint-Pétersbourg ; mais il fut aussitôt averti des résultats par un télégramme que lui adressa le président de la Commission de l'artillerie de mer, l'amiral Makaroff.

Les statistiques précédentes sont d'un grand intérêt au point de vue des rapports enregistrés entre les vitesses initiales et les pressions. Toutefois, avant de quitter ce sujet, nous ajouterons encore quelques données relatives aux pressions développées par la poudre de pyrocollodion. Ces données compléteront l'étude de la question à un point de vue un peu différent.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'un agent de propulsion destiné au chargement des grosses pièces ne doit présenter aucune tendance à faire explosion brusquement, ou, en d'autres termes, que la pression déterminée par la combustion de la poudre doit se développer graduellement de manière à atteindre son maximum au moment précis où le projectile quitte la pièce. Lorsque, au contraire, la pression se développe brusquement, il y a danger, puisque l'effort par unité de surface devient plus considérable. A ce point de vue, les indications fournies par les jauges d'écrasement en différents points de la pièce sont d'un intérêt capital. Voici, par exemple (tableau X), les résultats obtenus avec le canon de 6 pouces.

TABLEAU X

PRESSION ENREGISTRÉES AU CANON DE 6 POUCES

Poudres		Pression sur la jauge d'écrasement	
		sur la culasse	sur le tube
		atmosphères	atmosphères
Poudre prismatique.		1 887	1 980
Poudre de fulmi-coton (Okhta)	10,83 livres	1 750	1 798
» » »	9,39 »	1 338	1 379
» » française	» »	1 864	1 885
Poudre Rothweil	12,41 »	1 592	1 670
Poudre de nitrrglycérine.	10,16 »	1 060	1 193

Des essais analogues ont été faits avec le canon de 4,2 pouces en employant la poudre de pyrocollodion. Les résultats diffèrent absolument de ceux qui précèdent. Les écarts de pression sur la culasse et sur la longueur du tube n'excèdent pas 1 à 2 %; encore ces écarts peuvent-ils être attribués à des erreurs de lecture sur les jauges d'écrasement. Avec la poudre de nitroglycérine, pour laquelle l'écart atteint 12,5 %, il ne saurait être question d'erreur de lecture.

Le tableau XI donne les résultats obtenus avec le canon de campagne russe de 3,42 pouces. Les caractéristiques de cette pièce sont :

Longueur de la chambre 9,35 pouces.
Longueur totale du tube 73,4 pouces.
Poids du projectile 15,12 livres.

TABLEAU XI

ESSAIS COMPARATIFS AVEC LE CANON DE CAMPAGNE DE 4,2 POUCES

Nature de la poudre	Noire	Sans fumée				
	Gros grains	Poudres de fulmi-coton				Poudre de nitroglycérine Nobel
		Okhta	Kasan		Schüsselburg	
Epaisseur des grains (pouces)	0,3	0,034	0,028	0,036	0,036	0,118
Poids de la charge (livres)	3.08	1,28	1,56	1,64	0,64	1,50
Pressions (en atmosphères) :						
A la culasse	1 563	990	1 557	1 057	986	1 592
A 4,5 pouces de la culasse	1 389	941	1 472	972	959	1 422
» 12 » »	1 459	967	1 490	978	941	1 537
» 19 » »	1 258	980	1 575	1 058	992	1 555
A 24,5 pouces de la culasse	1 077	962	1 430	1 016	906	1 327
» 34,5 » »	585	735	825	710	742	1 065
» 48 » »	< 300	336	441	395	443	458
» 66,5 » »	< 300	319	323	326	370	373
Pression moyenne sur les 4 premières jauges	1 417	980	1 524	1 016	970	1 527
Vitesse initiale (en pieds par seconde)	1 439	1 463	1 671	1 374	475	1 752

On remarquera qu'avec la poudre noire, les pressions diminuent de la culasse à la bouche, tandis qu'avec les poudres de fulmi-coton, à partir de la jauge placée à 19 pouces de la culasse, les pressions restent sensiblement constantes, ou même augmentent légèrement. Avec les poudres sans fumée, les vitesses initiales observées ont été malheureusement assez faibles, et il eût été intéressant de poursuivre les essais à ce point de vue.

Les résultats consignés dans le tableau XII ont été obtenus en 1894 avec la poudre de pyrocollodoin. La pièce essayée était du calibre de 1,85 pouce. Les pressions étaient mesurées au moyen de 12 jauges d'écrasement, dont l'une était placée dans la culasse, et les onze autres sur la longueur du tube. Ces jauges avaient été préalablement soumises à des pressions variables (depuis 700 atmosphères pour la dixième jauge jusqu'à 1 800 atmosphères pour la jauge de culasse), de manière à éliminer l'influence des pressions inférieures, influence qui affecte toujours plus où moins l'exactitude de indications. Cette précaution avait été prise également dans les essais antérieurs.

Le projectile pesait 3,21 — 3,30 livres, et la charge de poudre était de 11,59 onces. Il est intéressant de noter que, dans les six coups tirés pendant les trois premiers jours, on s'est servi de poudre ayant retenu 1,3 à 0,8 % du dissolvant. Le dernier jour, la poudre ne contenait plus que 0,4 % de dissolvant, et l'on remarquera que les vitesses initiales observées ont été supérieures.

Afin de mieux comparer les chiffres précédents aux résultats fournis par la poudre noire et les différentes poudres sans fumée autres que la poudre de pyrocollodion, nous donnons dans le tableau XIII la valeur des indications maxima fournies par les jauges d'écrasement en différents points de la pièce et exprimées en calibres de la pièce La colonne 2 donne la moyenne des résultats fournis par les poudres de fulmi-coton fabriquées à Okhta et à Kazan (voir les trois colonnes relatives à ces poudres dans le tableau XI). La colonne 4 donne la moyenne des huit résultats fournis par la poudre de pyrocollodion (voir tableau XII).

D'autre part, dans le tableau XIV, on a indiqué la pression maxima mesurée en différents points de la pièce et exprimée en calibres de la pièce.

TABLEAU XII

PRESSIONS DÉVELOPPÉES PAR LA POUDRE DE PYROCOLLODION DANS LE CANON DE 1,85 POUCE

Pression moyenne (atmosphères)	Distance de la jauge à la culasse (pouces)	Pressions (en atmosphères) sur les jauges d'écrasement — 22 janvier		28 janvier		4 février		16 février	
2 026	0	2 020	2 000	2 030	1 975	2 010	1 910	2 125	2 135
2 041	6,5	2 055	2 960	2 065	2 015	2 070	1 980	2 125	2 160
1 984	13 25	1 900	1 950	2 010	1 940	1 980	1 930	2 030	2 045
1 974	16.75	1 980	1 925	1 990	1 925	1 965	1 905	2 040	2 065
2 005	20,15	1 985	2 040	1 965	1 975	1 990	?	2 100	1 970
2 022	26,90	?	1 990	2 005	2 120	1 975	1 915	2 080	2 070
1 874	33,65	1 900	1 825	2 035	1 725	2 005	1 800	1 925	1 775
1 554	40,40	1 550	1 555	1 520	1 550	1 630	1 485	1 575	1 570
1 233	47,15	1 160	1 230	1 200	1 260	1 230	1 300	1 165	1 315
1 006	53,90	955	975	990	1 050	1 075	1 050	1 000	955
878	60,65	825	550	870	860	850	990	800	780
735	67,40	680	780	?	775	800	850	575	685
Vitesse initiale (pieds par seconde)		2 223	2 232	2 223	2 218	2 241	2 225	2 302	2 290
Moyenne.		2 232		2 225		2 233		2 296	
Pression moyenne sur les six premières jauges		2 000		2 000		2 000		2 079	

TABLEAU XIII

COMPARAISON DES PRESSIONS OBTENUES AVEC LES DIFFÉRENTES POUDRES

Poudre noire — Gros grains	Poudre noire — Distance de la jauge à la culasse (en calibres)	Poudres sans fumée — Fulmi-coton	Poudres sans fumée — Poudre de nitroglycérine Nobel	Poudre de pyrocollodion — Distance de la jauge à la culasse (en calibres)	Poudre de pyrocollodion — —
1	—	2	3	—	4
Lecture de la jauge (1 563 = 100 %)		Lecture de la jauge (1 212 = 100 %)	Lecture de la jauge (1 592 = 100 %)	—	Lecture de la jauge (2 026 = 100 %)
89 %	1,32	94 %	89 %	»	»
93 —	3,51	95 —	96 —	3,5	101
80 —	3,56	100 —	93 —	7,2	98
69 —	7,16	95 —	83 —	9,1	97
37 —	10,09	63 —	66 —	10,9	99
< 19 —	14,03	39 —	29 —	14,5	100
< 19 —	19,44	27 —	23 —	18,2	92
»	»	»	»	21,8	77
»	»	»	»	25,5	61
»	»	»	»	29,1	50
»	»	»	»	32,8	43
»	»	»	»	36,4	36

TABLEAU XIV

PRESSIONS MAXIMA (p. 100) EN DIFFÉRENTS POINTS DE LA PIÈCE

Distance de la jauge à culasse (en calibres)	Poudre noire	Poudre de fulmi-coton	Poudre de nitroglycérine	Poudre de pyrocollodion
3,5	93 %	95 %	96 %	101 %
7,0	70 —	95 —	85 —	99 —
10,5	35 —	65 —	65 —	98 —
14,0	15 —	39 —	30 —	99 —
20,0	10 —	25 —	22 —	80 —

Tous ces résultats montrent l'incontestable supériorité de la poudre de pyrocollodion. Ils montrent, en particulier, que la zone sur laquelle s'exerce la pression maximum est beaucoup plus con-

sidérable qu'avec n'importe quelle autre poudre, et que, dans cette zone, la pression est rigoureusement uniforme. En d'autre terme, la poudre de pyrocollodion n'offre aucune tendance à produire des effets disruptifs dans la pièce.

Toutes les expériences dont nous avons parlé sont antérieures à 1894. Elles furent suivies de nouveaux essais au cours des années 1894 et 1895, à l'époque même où la fabrication de la nouvelle poudre recevait ses derniers perfectionnements. Sur ces nouveaux essais nous ne possédons malheureusement aucun document précis. Nous avons cependant pu nous procurer quelques notes relatives à des tirs effectués sous le contrôle de l'amirauté russe et qui ne manquent pas d'intérêt.

Dans les expériences de Okhta (1895), la vitesse moyenne au choc a été de 2580 pieds par seconde (moyenne de six coups) avec le canon de 6 pouces, lançant un projectile de 87 à 88 livres. Dans deux coups exceptionnels, la vitesse au choc a été de 2 837 et 2 891 pieds par seconde. Quant à la vitesse initiale moyenne, elle était de 2 600 pieds par seconde.

Enfin, au mois de novembre 1896, de nouveaux tirs ont été faits sur des plaques de blindage de 10 pouces d'épaisseur en acier Krupp. Le projectile, lancé par une pièce de 8 pouces (longueur = 45 calibres), a traversé la plaque de part en part sous une vitesse de 2 850 pieds par seconde. A sa sortie de la plaque, sa vitesse était encore de 700 pieds par seconde. Dans un dernier essai, un projectile de 496,5 livres, lancé par une pièce de 10 pouces, a traversé une plaque Krupp de 14,5 pouces d'épaisseur sous une vitesse de 2 838 pieds par seconde.

Ce n'est d'ailleurs un secret pour personne que les vitesses initiales de 2 600 pieds par seconde sont atteintes aujourd'hui couramment avec les principaux types de pièces de la marine russe. Le tableau XV contient, à cet égard, quelques chiffres intéressants :

TABLEAU XV

Calibre (en pouces)	Longeur (en calibres)	Poids du projectile (en livres)	Vitesse initiale (en pieds par seconde)
12	40	731	2 750
10	45	496	2 700
4,72	»	45	2 600
2,954	»	10,75	2 800
1,85	»	3,33	2 300

Tels sont les résultats fournis par la nouvelle poudre de guerre russe. Il y a là matière à réflexion pour ceux à qui incombent les responsabilités de l'armement de la première puissance navale du monde.

Les explosifs de sûreté et la fabrication du nitrate d'ammoniaque.

Par **M. T. Fairley**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 211).

Le nitrate d'ammoniaque, qui n'était employé autrefois que dans les laboratoires et pour la préparation du protoxyde d'azote, est utilisé depuis dix ans en quantités considérables dans la fabrication des explosifs dits « de sûreté ».

Un explosif « de sûreté », tel qu'on l'emploie dans les mines, ne doit laisser après explosion aucun résidu. Il ne doit pas détoner sous les chocs ordinaires, mais seulement à l'aide d'un détonateur. Les explosifs ordinaires, renfermant des matières solides fixes, sont susceptibles de projeter des étincelles formées de particules incandescentes lorsqu'on les fait détoner. Cet inconvénient devrait pouvoir être évité avec un bon explosif de sûreté, puisque sa combustion ne dégage que des produits gazeux, et que la chaleur nécessaire pour porter ces produits gazeux à l'incandescence est beaucoup plus considérable que dans le cas de corps solides.

En 1875, Sprengel (1) montra que les mélanges d'acide nitrique et de corps nitrés constituent des explosifs extrêmement puissants lorsqu'on les enflamme au moyen d'un détonateur. Mais ces premiers explosifs de Sprengel ne sont jamais entrés dans la pratique. Le même auteur (2) propose également de substituer à l'acide nitrique le nitrate d'ammoniaque, la seule objection à l'emploi de cette substance étant sa nature hygroscopique. Sprengel mentionne néanmoins que l'addition de nitrate d'ammoniaque à la poudre noire ordinaire augmente ses propriétés explosives dans des proportions considérables.

---

(1) *Jour. Chem. Soc.*, 1873, p. 796. — (2) *Jour. Chem. Soc.*, 1873, p. 804.

L'emploi de nitrate d'ammoniaque dans la fabrication d'explosifs est indiqué pour la première fois en 1872 dans un brevet (1) accordé à Norrbin et Ohlsen ; le brevet de Sprengel en 1871 n'en faisait pas mention.

Le nitrate d'ammoniaque est un composé endothermique. L'explosion de 80 grammes de ce sel donne de l'azote, de l'oxygène et de la vapeur d'eau avec dégagement de 64 000 calories. La chaleur dégagée est probablement supérieure en présence d'une petite quantité de substances telles que la nitrobenzine, la nitronaphtaline, etc., employées dans la préparation des explosifs de sûreté.

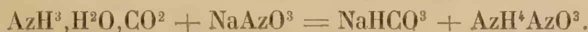
Une question importante, au point de vue de l'usage toujours croissant de ce genre d'explosifs, est le prix même du nitrate d'ammoniaque. Il ne faut pas oublier, en effet, que certains explosifs de sûreté renferment jusqu'à 90 % de ce sel. Il est donc nécessaire de le produire aujourd'hui à bon marché.

Jusqu'ici, on a préparé le nitrate d'ammoniaque en neutralisant de l'acide nitrique au moyen d'ammoniaque caustique. En général, on sature l'acide au moyen de gaz ammoniac ; mais, d'après le procédé de Hake (2), les deux constituants sont mélangés à l'état de vapeurs.

Il est évident que ces procédés permettent d'obtenir un sel très pur, mais à un prix très élevé. Ce prix serait certainement moindre si l'on pouvait obtenir le nitrate d'ammoniaque par double décomposition au moyen du nitrate le moins cher, c'est-à-dire le nitrate de soude.

On sait que jusqu'ici il a été très difficile de préparer le nitrate de potasse par l'action du chlorure, du carbonate ou de l'hydrate de potassium sur le nitrate de soude. La grande solubilité du nitrate d'ammoniaque dans l'eau complique également le problème de sa fabrication par une réaction analogue à la précédente, d'autant plus que le nitrate d'ammoniaque employé à la fabrication des explosifs de sûreté ne doit pas contenir plus de 1 à 2 % d'impuretés fixes.

On a ensuite essayé une application du procédé Solvay, dans lequel le chlorure de sodium serait remplacé par du nitrate de soude. Le mélange d'ammoniaque et d'acide carbonique, ou en d'autres termes le bicarbonate d'ammoniaque, réagirait sur le nitrate de soude pour donner du bicarbonate de soude et du nitrate d'ammoniaque, d'après l'équation :



$$AzH^3,H^2O,CO^2 + NaAzO^3 = NaHCO^3 + AzH^4AzO^3.$$

En 1875, Gerlach a fait breveter en Angleterre un procédé basé sur cette réaction (3). Le même procédé a été breveté en Allemagne, avec référence spéciale au traitement des eaux d'épuration du gaz d'éclairage (4). Lesage et Cie, en 1877, et Chance, en 1885, ont également fait breveter en Angleterre des procédés basés sur la méthode Solvay (5).

Si la réaction précédente pouvait être réalisée d'une façon théorique, on obtiendrait du bicarbonate de soude insoluble et du nitrate d'ammoniaque en solution. Cette solution ne renfermerait, comme impureté, qu'une très petite quantité de bicarbonate de soude, étant donné la très faible solubilité de cette substance dans les solutions salines.

Mais on sait que ce type de réaction ne peut s'effectuer d'une façon complète. Lorsque les sels se trouvent en proportions moléculaires, les deux tiers seulement réagissent, le troisième tiers restant inaltéré. Si, d'autre part, l'un des deux sels est en excès sur la proportion moléculaire théorique, cet excès ne réagit pas et n'altère qu'insensiblement la proportion de l'autre sel non transformé.

Si l'on effectue l'opération inverse, c'est-à-dire si l'on fait réagir le nitrate d'ammoniaque sur le bicarbonate de soude, on obtient un mélange de nitrate de soude et de nitrate d'ammoniaque.

Bien que les rendements puissent être légèrement influencés en faisant varier les conditions de température et de pression, les expériences de laboratoire m'ont amené à conclure que les résultats variaient peu.

En ne tenant pas compte des faibles proportions de bicarbonate de soude et de bicarbonate d'ammoniaque qui existent dans le produit final, j'ai obtenu les rendements suivants :

Mélange obtenu AzO^3AzH^4 et AzO^3Na		AzO^3Na		
59,10	contenant	19,75	correspondant à	36,80 %
58,06	—	19,44	—	33,48 —
56,70	—	18,76	—	33,08 —
56,14	—	17,12	—	30,49 —
56,34	—	19,50	—	35,75 —

Le traitement ultérieur du produit obtenu n'a pas sensiblement changé la proportion relative de chaque sel ; la quantité minima de nitrate de soude non altéré est restée voisine de 30 %.

On a proposé d'autres méthodes de préparation du nitrate d'ammoniaque, basées sur la solu-

(1) Brevet anglais, n° 2766, année 1872. — (2) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1889, p. 706. — (3) Brevet anglais, n° 2174. — (4) *Dingl. Polyt. Jour.*, CCXXIII, p. 82 ; *Jour. Chem. Soc.*, XXXII, p. 236. — (5) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1886, p. 325.

bilité de ce sel dans l'alcool et sur l'emploi de ce dissolvant pour extraire le nitrate d'ammoniaque de son mélange avec le nitrate de soude non décomposé. Parmi ces procédés je citerai :

1889. — Roth (brevet anglais, n° 1885 et brevet allemand, n° 48705).

1889. — Wahlenberg (brevet anglais, n° 12451, *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1889, p. 293).

1892. — Grœndahl et Landin (brevet anglais, n° 1868, *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1893, p. 263).

Dans tous ces procédés, les sels ammoniacaux (généralement le sulfate) sont traités par le nitrate de soude (Roth mentionne également l'emploi du nitrate de potasse), et le produit est extrait à l'alcool.

Roth et Wahlenberg admettent que la réaction entre les deux sels mélangés en proportions moléculaires est complète. Au contraire, d'après Grœndahl et Landin, une certaine quantité de nitrate de soude reste avec le nitrate d'ammoniaque dissous dans l'alcool, et, d'autre part, une certaine quantité de sulfate d'ammoniaque reste avec le sulfate de soude. Ainsi donc, la réaction ne serait pas complète, et l'alcool contenant du nitrate d'ammoniaque pourrait dissoudre du nitrate de soude en quantité appréciable.

J'avais déjà montré que la réaction du sulfate d'ammoniaque sur le nitrate de soude est incomplète, et que le nitrate de soude peut se dissoudre dans une solution alcoolique de nitrate d'ammoniaque. D'autre part, Watson Smith a établi que la dissolution de nitrate d'ammoniaque dans l'alcool *absolu* peut entraîner, après deux ou trois heures de chauffage, une quantité appréciable de nitrate de soude.

En présence de ces contradictions, j'ai soumis au contrôle de l'expérience les divers procédés mentionnés plus haut.

Le procédé de Roth consiste à chauffer les sels pris en proportions moléculaires (sulfate ou chlorure d'ammonium avec nitrate de soude ou de potasse) de trois façons différentes :

(*a*) Avec trois fois le poids du mélange en alcool à 95 % dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant. L'opération est conduite à 77° C (point d'ébullition de l'alcool employé) pendant 8 à 10 heures. On sépare ensuite la solution alcoolique bouillante (contenant le nitrate d'ammoniaque) des sulfates ou chlorures alcalins non dissous.

(*b*) On chauffe le sulfate, le chlorure ou le carbonate d'ammoniaque avec une proportion moléculaire de nitrate de soude ou de potasse et de l'alcool à 95° pendant 4 à 5 heures à la température de 120°-140° C.

(*c*) Le même mélange que précédemment est chauffé à sec pendant une heure à la température de 140°-160° C. Avec le carbonate d'ammoniaque il faut opérer en vase clos. La masse obtenue est traitée par l'alcool plus ou moins concentré, suivant la pureté du produit que l'on veut obtenir.

Lorsqu'on opère en récipient ouvert, il se dégage toujours de l'ammoniaque. Le mélange devient plus ou moins acide, mais toujours suffisamment pour corroder le métal de l'appareil. Cette remarque ne s'applique évidemment pas au carbonate d'ammoniaque, puisque, avec ce sel, il est indispensable d'opérer en vase clos.

Les résultats contenus dans le tableau ci-joint montrent que, dans chaque cas, le nitrate d'ammoniaque obtenu renfermait environ 10 % de nitrate de soude. La réaction avec le nitrate de potasse est très incomplète, et la proportion de sel décomposé atteint à peine 25 %.

Procédé de Roth

Sels traités en proportions moléculaires	Proport. de nitr. de potasse ou de soude dans le nitr. d'ammoniaque obtenu		
	(*a*) Ebullition (77° C.) pendant 10 heures avec de l'alcool à 95 %	(*b*) Chauffage à 140° C. en autoclave pendant 5 heures	(*c*) Mélange chauffé à sec pendant une heure à 160° C.
1. Sulfate d'ammoniaque et nitrate de soude	AzO^3Na 11,35 %	AzO^3Na 11,04 % 10,69 —	AzO^3Na 10,30 %
2. Chlorure d'ammonium et nitrate de soude	AzO^3Na 11,15 —	—	AzO^3Na 11,45 —
3. Carbonate d'ammoniaque et nitrate de soude	—	AzO^3Na 17,29 —	»
4. Sulfate d'ammoniaque et nitrate de potasse.	AzO^3K 10,20 —	AzO^3K 8,14 —	» »
5. Chlorure d'ammonium et nitrate de potasse avec alcool méthylique à 95 %	AzO^3K 4,65 — 4,00 — 4,90 — 4,35 —	» » » »	» » » »
6. Sulfate d'ammoniaque et nitrate de soude avec alcol méthylique à 95 %.	AzO^3Na 31,50 — 33,80 — 31,30 —	» » »	» » »

Les essais 3, 4 et 5 étaient très incomplets au bout du temps indiqué par Roth, et les sels étaient en majeure partie inaltérés.

J'ai également remarqué que l'ébullition avec l'alcool de concentration variable dissout toujours une quantité appréciable de nitrate de soude, et que, lorsque l'alcool est saturé de nitrate d'ammoniaque, la proportion de nitrate de soude en solution est encore trop considérable pour que l'on puisse songer à utiliser ce dissolvant à la séparation du nitrate d'ammoniaque.

Voici les proportions de sels que peuvent dissoudre 100 centimètres cubes d'alcool à divers degrés de concentration.

	Alcool à 92 °/₀	Alcool à 95 °/₀	Alcool à 100 °/₀	Alcool méthylique à 95 °/₀
	grammes	grammes	grammes	grammes
Nitrate de soude	1,25	0,56	0,27	3,86
Nitrate d'ammoniaque	20,00	16,00	9,10	49,00
Nitrate de soude après nitrate d'ammoniaque . .	3,37	1,81	0,76	9,00

En calculant les proportions de nitrate de soude pour 100 parties du mélange de nitrate d'ammoniaque et de nitrate de soude, nous avons, pour les quatre essais :

	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
Nitrate de soude	14,46	10,16	7,7	15,6

J'ai fait également quelques expériences avec de l'alcool éthylique froid, et j'ai trouvé que ce réactif dissout 15 à 20 °/₀ des quantités indiquées ci-dessus. Dans chaque cas, il se dissout également une certaine quantité de nitrate de soude.

En analysant le résidu insoluble débarrassé de la solution alcoolique de nitrate d'ammoniaque, j'ai trouvé qu'il contenait une quantité de sulfate d'ammoniaque correspondant à celle de nitrate de soude non décomposé.

En résumé, la réaction est donc incomplète, et la même remarque s'applique à la méthode indiquée par Wahlenberg.

D'après Grœndahl et Landin, si le sulfate d'ammoniaque est en excès sur la proportion moléculaire théorique, la solution alcoolique de nitrate d'ammoniaque que l'on obtient renferme moins de nitrate de soude. Pour éliminer ce nitrate de soude, les auteurs proposent de filtrer la solution alcoolique sur du sulfate d'ammoniaque granulé. Si ce dernier moyen ne suffit pas, on peut répéter la filtration sur du chlorure d'ammonium.

J'ai soumis cette méthode au contrôle de l'expérience. En opérant d'abord avec un excès de sulfate d'ammoniaque, j'ai obtenu les résultats suivants :

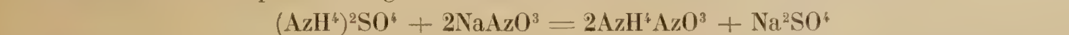
Conditions de l'expérience	Nitrate de soude trouvé dans le nitrate d'ammoniaque
Proportions moléculaires de sulfate d'ammoniaque et de nitrate de soude	12,07 °/₀
Proportions moléculaires + 25 °/₀ de sulfate d'ammoniaque	10,69 —
» » + 50 °/₀ » »	10,30 —
» » + 100 °/₀ » »	10,26 —

J'ai essayé ensuite de filtrer la solution alcoolique de nitrate d'ammoniaque impur sur du sulfate d'ammoniaque. Dans deux essais j'ai obtenu les résultats suivants.

	I	II
Nitrate de soude dans le nitrate d'ammoniaque	8,52 °/₀	9,50 °/₀

Il est donc extrêmement difficile de purifier le nitrate d'ammoniaque par un traitement au sulfate d'ammoniaque, que l'on opère à froid ou bien à la température de l'ébullition.

Les réactions incomplètes sont généralement réversibles. Dans la réaction actuelle :



$$(AzH^4)^2SO^4 + 2NaAzO^3 = 2AzH^4AzO^3 + Na^2SO^4$$

on doit donc s'attendre à obtenir des résultats analogues, que l'on prenne pour point de départ les substances du premier membre de l'égalité ou celles du second. J'ai d'ailleurs remarqué que, lorsqu'on chauffe du nitrate d'ammoniaque pur et du sulfate de soude en proportions moléculaires, et que l'on extrait le mélange à l'alcool, le nitrate d'ammoniaque obtenu renferme de 8 à 10 °/₀ de nitrate de soude.

Dans tous les cas, les expériences précédentes montrent bien que, en faisant usage d'alcool très concentré ou même absolu, il est impossible d'obtenir un nitrate d'ammoniaque renfermant moins de 1 °/₀ d'impuretés fixes. Avec un alcool plus dilué, cette proportion augmente encore.

Je compte publier sous peu la description d'un certain nombre d'autres méthodes proposées pour la fabrication du nitrate d'ammoniaque.

Essai des cotons destinés à la fabrication du fulmi-coton

Par **M. Charles E. Munroe.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, vol. XVII, nº 10).

Lorsqu'on transforme le coton en pyroxyline par immersion dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique d'après la méthode d'Abel, il est essentiel que l'absorption d'acide soit très rapide. Un coton dont le pouvoir absorbant est trop faible ne se sature que partiellement, et, par exposition ultérieure à l'air, se décompose avec la plus grande facilité.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le coton soit rigoureusement exempt d'huile, de graisse et de toute substance protectrice. Non seulement la présence de ces substances diminue le pouvoir absorbant du coton, mais encore elle favorise sa décomposition. Et il en est de même des nœuds, tresses, houppes, pellicules, graines, etc.

On emploie en général, pour la fabrication de la pyroxyline, des rebuts de filature ou de tissage. Outre que ces matières sont d'un prix assez bas, la forme sous laquelle on les obtient facilite les manipulations De plus, en raison même de leur compacité, la quantité d'air introduit dans le bain est beaucoup plus faible que lorsqu'on fait usage de coton non manufacturé. On conçoit que ces matières premières renferment toujours une certaine quantité d'huile, de graisse et de matières étrangères diverses.

L'examen du coton destiné à la fabrication de la pyroxyline comprendra, en conséquence, un certain nombre d'opérations que nous allons passer en revue.

1. *Examen optique*, permettant de déterminer la couleur, le degré de propreté, la présence de nœuds, de tresses, de corps étrangers, et enfin la longueur et la résistance de la fibre.

2. *Odeur.*

3. *Humidité.* — Elle sera déterminée en séchant un poids connu de coton à 100° C. jusqu'à poids constant.

4. *Matières solubles dans l'éther de pétrole.* — On emploie un éther de pétrole bouillant à 50°-80° C., et l'on épuise un poids connu de l'échantillon dans un appareil Soxhlet jusqu'à poids constant. L'échantillon est placé dans un petit panier en verre filé que l'on introduit dans l'appareil à épuisement. Après dix épuisements successifs, on retire le panier, on le sèche et on le pèse. On le replace alors dans l'extracteur et l'on procède à cinq épuisements nouveaux. On renouvelle d ailleurs cette opération jusqu'à poids constant. La prise d'échantillon varie de 1 à 1 gr. 5. Quant à la capacité de l'extracteur, elle est de 40 centimètres cubes pour chaque épuisement.

L'éther de pétrole dissout toutes les matières grasses, aussi bien celles que contient naturellement le coton que celles absorbées pendant les différents traitements auxquels il a été soumis.

5. *Matières solubles dans la soude caustique.* — L'échantillon pesé est épuisé pendant huit heures par ébullition avec une solution alcaline renfermant 17 gr. 305 de soude caustique par litre (35 livres pour 250 gallons d'eau). Cette solution est précisément celle que l'on emploie pour le nettoyage du coton dans la fabrication de la pyroxyline. Au bout de huit heures, on décante la liqueur, on filtre le coton, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavages soient neutres, et finalement on le pèse après séchage.

6. *Cendres.* — Pour cette détermination, on pèse 1 à 1 gr. 5 de coton que l'on place dans un creuset de platine taré. On recouvre alors l'échantillon d'une couche de paraffine fondue que l'on enflamme. Lorsque la combustion est achevée, on calcine le résidu jusqu'à poids constant.

7. *Pouvoir absorbant vis-à-vis de l'eau.* — On prend un échantillon de la substance que l'on jette dans l'eau distillée. On note l'instant où le corps touche la surface du liquide et celui où il plonge après avoir absorbé de l'eau par capillarité. Le coton destiné à la fabrication des poudres sans fumée doit plonger au bout de deux minutes. Ces essais doivent être faits, non seulement sur le coton tel qu'on le reçoit, mais encore après traitement par l'éther de pétrole, après dessiccation et après ébullition avec la soude. Dans chaque cas, on ne doit opérer bien entendu que sur le produit sec. Le diamètre du récipient varie de 8 à 15 centimètres, et la température de l'eau varie de 20° à 25° C. Ces différences n'ont d'ailleurs aucune influence sur les résultats, pas plus que la forme et la dimension que l'on donne à l'échantillon essayé. L'essentiel est de se servir d'eau distillée dont la surface soit rigoureusement propre.

Le temps que met le coton à plonger jusqu'au fond du vase varie avec chaque échantillon d'un seul et même produit. Par contre, le temps nécessaire à l'imbibition complète, c'est-à-dire le temps que met la substance à traverser la surface libre du liquide, est sensiblement constante pour un coton déterminé. Le fait que le coton, une fois imbibé, reste parfois à la surface du liquide est dû, soit à l'occlusion d'une bulle d'air dans la masse, soit à ce qu'une portion de l'échantillon n'absorbe pas l'eau. Dans ce dernier cas, il est d'ailleurs facile de constater que la partie non absorbante du coton reste opaque, tandis que le reste devient transparent. En général, lorsque

l'absorption ne commence pas à se produire dès le début du contact, elle ne se produit pas du tout, et certains échantillons peuvent être maintenus sur l'eau pendant 24 heures sans retenir la moindre trace d'humidité.

Je donnerai, en terminant, le résultat des essais que j'ai faits de cinq cotons différents, destinés à la fabrication de la pyroxyline. Voici d'abord la description de ces cinq échantillons :

Echantillon N° 1. — Teinte légèrement jaunâtre. Absence de nœuds et de pellicules. Fils assez longs et quelque peu embrouillés. Absence de matières étrangères. Fibre très solide.

Echantillon N° 2. — Teinte légèrement jaunâtre. Très analogue au N° 1.

Echantillon N° 3. — Teinte jaunâtre. Fils assez longs et moins embrouillés que ceux des N°s 1 et 2. Fibre solide.

Echantillon N° 4. — Blanc. En partie composé de fils assez longs et de fibres isolées. Cet échantillon avait évidemment subi un traitement spécial. Absence de nœuds, de pellicules. Quelques taches de rouille.

Echantillon N° 5. — Blanc. Exclusivement composé de fibres isolées, mesurant à peine 3 millimètres de longueur. Cet échantillon a également subi un traitement spécial. Absence de nœuds et de pellicules. Quelques taches noires.

Ces échantillons présentaient les odeurs suivantes :

Echantillon N° 1. — Légère odeur d'huile.
« 2. — Très légère odeur d'huile.
« 3. — Odeur d'huile très marquée.
« 4. — Très légère odeur d'huile.
« 5. — Très légère odeur de naphte.

Le dosage de l'humidité, des cendres, des matières solubles dans l'éther de pétrole et la soude caustique a donné les résultats suivants :

Echantillons	Humidité (a)	Soluble dans l'éther de pétrole (b)	Soluble dans la soude (c)	c — (a + b)	Cendres
1	4,93	0,97	9,16	3,26	0,86
2	4,79	0,49	10,36	5,08	0,75
3	5,17	1,20	9,26	2,80	0,80
4	4,36	0,53	13,69	8,80	0,61
5	4,69	0,09	7,38	2,80	0,40

L'aspect de la cendre et de l'extrait alcalin est intéressant à noter. Pour les échantillons 1, 2 et 3, la cendre obtenue était d'un vert très clair. La partie verte était soluble dans l'eau, et le résidu insoluble était jaunâtre. La cendre des échantillons 4 et 5 était de teinte rougeâtre. Dans ces deux cas, la coloration semble due au fer, qui se trouvait à l'état ferreux dans les trois premiers échantillons et à l'état ferrique dans les deux derniers. Les échantillons 4 et 5 avaient été blanchis au chlore, ce qui explique le degré d'oxydation du fer.

Peu de temps après l'épuisement à la soude, le liquide alcalin, primitivement incolore, prend une teinte d'un brun rougeâtre qui augmente d'intensité pendant plusieurs heures.

Voici maintenant les conditions dans lesquelles ces échantillons absorbent l'eau :

Echantillons	Avant traitement		Après épuisement par l'éther de pétrole		Après épuisement à la soude		Après dessication pour dosage d'humidité	
	Minutes	Secondes	Minutes	Secondes	Minutes	Secondes	Minutes	Secondes
					2	00		
1	∞		∞		1	00	∞	
					2	00		
					2	00		
					1	00		
2	∞		∞		1	40	∞	
						50		
					3	30		
3	∞		∞				∞	
	3	15				10	3	00
4	5	15		60		8	4	00
	1	15		45		7	7	45
						4		
				45				
				45		10		
5	∞			20		4	∞	
				43		4		

Dix-huit échantillons de cotons employés à la même industrie m'ont fourni les résultats suivants :

L'humidité varie de 3,38 à 8,40 %.

La partie soluble dans l'éther de pétrole varie de 0,00 à 7,10 %.

La partie soluble dans la soude caustique varie de 3,53 à 5,36 %.

Les cendres varient de 0,05 à 1,70 %.

Enfin la durée d'imbibition, après épuisement par la soude, varie de 1 seconde à 24 heures et davantage.

Analyse des compositions pour capsules.

Par **MM. W. Jones et A. Willcon.**

(*Chemical News*, Vol. LXXIV, p. 283).

Les compositions pour capsules renferment généralement du chlorate de potasse, du sulfure d'antimoine et du fulminate de mercure. Le dosage de chacune de ces trois substances en présence des deux autres présente d'assez grandes difficultés. En effet, la séparation du sulfure d'antimoine et du fulminate de mercure nécessite un traitement du mélange par l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, il se dégage de l'hydrogène sulfuré dont une partie du soufre se précipite sous l'action du chlore mis en liberté. D'autre part, on ne peut songer à séparer le chlorate de potasse par simple dissolution, puisque la solubilité du fulminate de mercure dans l'eau est loin d'être négligeable.

Au cours d'expériences sur la solubilité du fulminate de mercure, nous avons observé que ce corps se dissout aisément dans l'acétone saturée de gaz ammoniac, tandis que le chlorate de potasse et le sulfure d'antimoine sont insolubles dans le même réactif. Nous avons dès lors une méthode d'analyse extrêmement simple et susceptible de fournir des résultats suffisamment précis pour les usages courants.

On opère de la façon suivante :

On place sur un entonnoir un filtre taré parfaitement sec. La douille de l'entonnoir porte un tube de caoutchouc muni d'une pince à vis. On humecte le filtre avec la solution d'acétone ammoniacale et l'on y place la prise d'échantillon pesée que l'on recouvre aussitôt avec le réactif. On prolonge le contact pendant trois à quatre heures ; puis on fait écouler le liquide et l'on procède à des lavages répétés au moyen d'acétone ammoniacale, jusqu'à ce que la solution qui filtre ne se colore plus par le sulfhydrate d'ammoniaque. On lave alors à l'acétone pure jusqu'à ce que le liquide qui passe ne donne plus aucun résidu par évaporation à sec. On sèche et l'on pèse. La perte de poids donne le fulminate de mercure.

On replace le filtre et son contenu sur l'entonnoir, et on lave la substance à l'eau chaude jusqu'à extraction complète du chlorate de potasse. On sèche et pèse de nouveau.

Soit :

c le poids de la prise d'échantillon
d « du filtre
a « après le premier épuisement
b « après le second épuisement.

On a alors :

$$c + d - a = \text{poids de fulminate de mercure}$$
$$c + d - a - b = \text{poids de chlorate de potasse}$$
$$b - d = \text{poids de sulfure d'antimoine.}$$

En appliquant cette méthode à l'analyse de deux compositions pour capsules, nous avons obtenu les résultats suivants :

	A		B	
	Employé p. 100	Trouvé p. 100	Employé p. 100	Trouvé p. 100
Sulfure d'antimoine. .	36,47	36,25	37,34	37,22
Chlorate de potasse . .	33,25	33,71	46,03	46,03
Fulminate de mercure .	30,27	30,02	16,61	16,34

Cette méthode exige évidemment que l'échantillon soit broyé assez fin. On y arrive en prenant certaines précautions et en n'opérant que sur de très petites quantités à la fois. Enfin, il est indispensable qu'après les divers épuisements le filtre soit toujours séché à la même température.

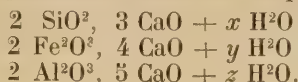
CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Sur la prise des ciments en eau de mer.

Par **M. William Michaelis.**

(*Engineering*, 2, 9 et 23 avril 1897).

Si l'on soumet les hydrates d'oxyde de fer, d'alumine et de silice à l'action d'une solution de chaux (eau de chaux) que l'on a soin de maintenir constamment saturée, on obtient les combinaisons calciques suivantes, qui représentent les termes les plus élevés de combinaison :



$$2\ SiO^2,\ 3\ CaO + x\ H^2O$$
$$2\ Fe^2O^3,\ 4\ CaO + y\ H^2O$$
$$2\ Al^2O^3,\ 5\ CaO + z\ H^2O.$$

Les valeurs de x, y et z n'ont pas été déterminées avec certitude. Elles doivent être respectivement de 6, 7 et 8 ; et la proportion minimum d'eau correspond à 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent de chaux.

Tant qu'on n'aura pas prouvé qu'il se forme d'autres combinaisons dans le phénomène de la *prise*, comme résultat de l'action de l'eau sur les ciments hydrauliques fortement calcaires, nous pouvons admettre comme probable la formation des composés ci-dessus. Dans ces conditions, l'excès de chaux se sépare à l'état d'hydrate. Le fait est d'ailleurs évident pour les ciments Portland, puisque, une fois la prise achevée, ils se trouvent en quelque sorte imprégnés de cristaux d'hydrate de chaux.

On sait que H. Le Chatelier admet l'existence d'un hydrosilicate de calcium stable et cristallisé de formule 2 CaO, $SiO^2 + 5\ H^2O$ et celle d'un aluminate de calcium hydraté Al^2O^3, 3 CaO + 12 H^2O.

Que, dans le phénomène de la prise hydraulique, l'hydrosilicate de chaux soit cristallisé, ou bien — comme je suis tenté de le croire — qu'il ne puisse cristalliser en raison de son insolubilité absolue, et joue simplement le rôle de colloïde, les considérations suivantes n'en conservent pas moins toute leur valeur (1).

On sait également que le composé Al^2O^3, 3 CaO foisonne violemment en absorbant de l'eau. En conséquence, je ne considère pas cette substance comme prédominant dans le ciment Portland de composition normale. Quant à l'hydroferrate de chaux, c'est un corps éminemment instable et que l'eau décompose en totalité.

J'ai pu, de même que E. Candlot, constater l'existence d'un alumino-sulfate de chaux cristallisé, de formule 2 (Al^2O^3, 3 CaO) + 5 (CaO SO^3) + 80 H^2O (séché sur l'acide sulfurique). E. Candlot indique 120 H^2O pour les cristaux séchés à l'air. Mais, après séchage sur l'acide sulfurique, j'ai également constaté l'existence de la combinaison Al^2O^3, 3 CaO + 3 CaO, SO^3 + 30 H^2O.

Dans l'étude qui va suivre, nous ne nous occuperons que de cette dernière substance qui cristallise avec trente équivalents d'eau, conditions qui se rapprochent beaucoup plus de la réalité. Chaque partie (en poids) d'alumine, qui forme au début un hydro-aluminate de chaux dans les mortiers hydrauliques, est donc susceptible de former environ 12 parties de ce sel double.

L'hydro-ferrate de chaux se comporte d'une manière analogue Sa composition est Fe^2O^3, 3 CaO + 2 CaO, SO^3 + $x H^2O$. Mais il m'a été impossible de l'obtenir sous forme cristallisée. Je n'en tiendrai donc pas compte, et me bornerai à admettre qu'il se comporte comme le sel double d'alumine correspondant.

En résumé, nous partirons des données suivantes :

Parties (en poids)	Parties (en poids)
1 partie de Al^2O^3	Forme 3.062 p. de $2Al^2O^3$, $5CaO + 8H^2O$
1 » Al^2O^3	» 3,7 » Al^2O^3, $3CaO + 6H^2O$
1 » Al^2O^3	» 4,735 » Al^2O^3, $3CaO + 12H^2O$
1 » Al^2O^3	» 11,856 » Alumino-sulfate de chaux
1 » Al^2O^3, $3CaO + 6H^2O$ . .	» 3,2176 » Alumino-sulfate de chaux
— —	ou bien 4,4636 » Sel double de Candlot à 120 H^2O
1 » CaO, SO^3	Forme 3 (environ) » Alumino-sulfate de chaux
1 » CaO, H^2O	» 2,3243 » CaO,SO^3 + $2H^2O$

(1) En présence de chaux, la silice est absolument insoluble dans l'eau. L'hydrosilicate de chaux est bien décomposé par l'eau, mais il ne se dissout jamais à cet état ; la chaux seule entre en solution.

Les vrais ciments romains, dont la composition est de 1 partie de silicate (silice, alumine, oxydes de fer et de manganèse) pour 1,1 à 1,2 partie d'oxyde de calcium, sont, au point de vue chimique, les meilleurs ciments hydrauliques, puisque, dans la prise, ils forment les composés les plus stables sans qu'il reste aucune substance non combinée.

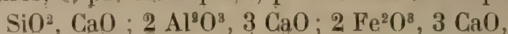
Prenons, par exemple, un ciment romain présentant la composition suivante :

	p. %	Équivalents
Silice	24,00	0,400
Alumine	10,28	0,200
Oxyde de fer	4,80	0,030
Chaux	49,00	0,875
Acide sulfurique	3,20	0,040
Magnésie } Alcalis }	5,00	
Matières insolubles	3,72	
	100,00	

Si nous admettons que les combinaisons qui prennent naissance sont les plus riches en chaux citées précédemment, nous voyons que ce ciment exige :

$2SiO^2, 3CaO$	$2Fe^2O^3, 4CaO$	$2Al^2O^3, 5CaO$	SO^3CaO
$0,4 \times \frac{3}{2} +$	$0,2 \times \frac{5}{2} +$	$0,03 \times 2 +$	$0,04 = 1,2$ équivalent

ou 67,2 parties en poids de chaux vive. Comme, d'autre part, il n'en contient que 0,875 équivalent, la formation de composés aussi riches en chaux est impossible. Il se formera donc des combinaisons moins calcaires, et par conséquent, plus stables telles que :



$$SiO^2, CaO \; ; \; 2\,Al^2O^3, 3\,CaO \; ; \; 2\,Fe^2O^3, 3\,CaO,$$

dont la formation n'exige que 0,785 équivalent ou 43,96 parties en poids de chaux vive. Les 5,04 parties de chaux en excès seront utilisées à la formation de composés plus calcaires. Mais, dans tous les cas, le ciment durci ne contiendra pas trace de chaux à l'état libre.

Un ciment composé de cette manière remplit très bien le but auquel il est destiné. Indépendamment de l'alumino-sulfate de chaux, ce ciment ne donnera, à la prise, que les composés stables suivants :

Hydro-silicate de chaux	avec 1 à 1,5 CaO	pour 1 SiO^2
Hydro-aluminate de chaux	» 1 à 3 CaO	» 2 Al^2O^3
Hydro-ferrate de chaux	» 1 à 3 CaO	» 2 Fe^2O^3

Il donnera également du sulfate de chaux, de l'hydrate de magnésie et des hydrates alcalins. Seuls, ces deux derniers corps ne seront pas combinés ; mais ils forment avec l'acide sulfurique des sels dont l'action n'est pas nuisible, et qui, d'ailleurs, sont solubles dans l'eau.

Les ciments romains ne pouvant être préparés qu'à la température du rouge sombre — température qui n'affecte pas leur condensation — sont, en général, assez peu compacts, et les composants qu'ils renferment ne présentent entre eux qu'une très faible cohésion. Ces conditions suffisent à expliquer le retrait considérable que l'on observe dans les mortiers préparés avec ces ciments, lorsqu'ils sont séchés à l'air. Ce retrait est dû au départ de l'eau imparfaitement combinée. Et, en fait, toute l'eau que ces hydrates renferment en excès sur la proportion correspondant à l'hydrate de chaux doit être considérée comme de l'eau « faiblement combinée » ou encore comme « eau d'extinction ».

La chaux de Teil (département de l'Ardèche) peut être considérée comme le véritable type de chaux hydraulique. Comme aspect physique, elle se rapproche très sensiblement des ciments romains. Les chaux de Teil sont même, pour la plupart, encore moins compactes, surtout celles dénommées, « légèrement hydrauliques ».

La chaux de Teil a la composition moyenne suivante :

	p. %	Équivalents
Silice	22,80	0,380
Alumine	2,50	0,025
Oxyde de fer	0,88	0,0055
Acide sulfurique	0,64	0,008
Chaux	68,60	1,225
Magnésie	1,00	

A la prise, ces composants absorbent :

$$0,38 \times \frac{3}{2} + 0,025 \times \frac{5}{2} + 0,0055 \times 2 + 0,008 = 0,6515 \text{ équivalents}$$

ou 36,48 parties de chaux. Il reste, par conséquent, 32,12 partie de chaux et 1,6 parties de magnésie à l'état non combiné.

Le ciment Portland est, au point de vue physique, bien supérieur aux ciments romains et aux chaux hydrauliques. Sa compacité est, en effet, augmentée par la semi-fusion qu'il subit à la température du rouge blanc. A la prise, ce ciment acquiert donc une plus grande compacité, puisque ses particules, qui sont plus denses, se trouvent en contact plus intime, offrant ainsi,

dans le même espace, une proportion plus grande de matière dilatable. Le rapport des masses, entre le ciment Portland et le ciment romain, est très voisin de 5 : 3. Entre le ciment Portland et les chaux hydrauliques ce rapport atteint 5 : 2,5 et même 5 : 2. Le ciment Portland semi-fondu a donc, à volume égal, un poids supérieur, et les mortiers qu'il fournit possèdent à la fois une plus grande densité et une plus grande résistance.

Si maintenant nous abordons le point de vue chimique, nous voyons que le ciment Portland est inférieur au ciment romain. De même que dans les chaux hydrauliques, il reste en effet, après la prise, une proportion considérable de chaux non combinée. Pour éclaircir ce point, nous allons prendre un exemple.

Considérons deux ciments Portland, dont l'un (*a*) contient le minimum, et l'autre (*b*) le maximum de chaux. En d'autres termes, le ciment (*a*) contient 1 partie de silicate pour 1,7 partie de chaux, et le ciment (*b*) contient 1 partie de silicate pour 2,32 parties de chaux.

Prenons pour le ciment (*a*) la composition suivante :

	p. $^0/_0$	Équivalents
Silice	22,50	0,3750
Alumine	8,99	0,0875
Oxyde de fer	4,00	0,0250
Acide sulfurique	1.00	0.0125
Chaux	61,04	0,0900
Magnésie, Alcalis	2,47	

On trouve que les composés hydrauliques les plus riches en chaux exigent, pour prendre naissance, 0,84375 équivalent ou 47,25 parties en poids de chaux. Il reste donc, au moins, 13,79 parties de chaux (sans tenir compte des alcalis et de la magnésie) à l'état non combiné.

Le ciment (*b*), le plus riche en chaux, aura, par exemple, la composition suivante :

	p. $^0/_0$	Équivalents
Silice	20,778	0,3463
Alumine	5,819	0,0566
Oxyde de fer	2,720	0,0170
Acide sulfurique	0,520	0,0065
Chaux	68,379	1,2210
Magnésie, Alcalis	1,784	

Ici, en admettant la formation des composés les plus riches en chaux, il reste :

$$1,221 - 0,70145 \text{ équivalents}$$

soit 29,1 parties en poids de chaux à l'état non combiné.

Dans un ciment Portland de composition moyenne, c'est-à-dire renfermant 1 partie de silicate pour 2 parties de chaux, il se sépare, pendant la prise, 25 $^0/_0$ d'oxyde de calcium, soit environ 33 $^0/_0$ de chaux hydratée. On peut très bien observer la présence de cette chaux hydratée, à l'état cristallin, dans tous les ciments Portland, si l'on a eu soin de ne pas attendre qu'elle soit transformée en carbonate.

Il est évident qu'une matière contenant une si forte proportion de chaux à l'état libre ne peut être considérée, au point de vue chimique, comme un composé stable. Dans ces conditions, en effet, la chaux libre réagit et se transforme, jusqu'à ce qu'elle soit complètement saturée. Cette transformation s'effectue de la surface au centre par l'action continue de l'acide carbonique atmosphérique, si le ciment est à l'air libre, ou de l'acide carbonique dissous, si le ciment est immergé. Dans l'eau de mer, ce sont surtout les sulfates solubles qui agissent sur la chaux.

Ainsi donc, la chaux libre se transforme d'abord en carbonate ou en sulfate, suivant les circonstances. L'attaque se porte ensuite sur la combinaison ferrique qui est, comme nous l'avons vu, extrêmement instable, puis sur l'aluminate de chaux, et enfin sur le silicate.

La seule transformation en sulfate de chaux avec deux équivalents d'eau détermine une augmentation considérable de volume. Elle suffit à détruire la cohésion produite par l'hydratation primitive. Mais, à cette formation de gypse se rattache encore la formation d'alumino-sulfate de chaux ; et celle-ci détermine un accroissement de volume capable de détruire totalement la cohésion de l'ouvrage. Cet alumino-sulfate cristallise, en effet, avec 30 molécules d'eau au moins, et peut être même avec 60. Dans ces conditions, les mortiers les plus compacts se désagrègent grain par grain, et les seules parties capables de résister sont celles où la chaux est déjà transformée en carbonate.

Nous pouvons maintenant comparer entre eux les ciments romains, les chaux hydrauliques et les ciments Portland au point de vue de la formation du sulfate de chaux et de l'alumino-sulfate de chaux. Si nous nous reportons aux types décrits précédemment, nous voyons que, dans le ciment romain, toute la chaux se trouve à l'état combiné ; elle n'a donc aucune tendance à réagir sur le sulfate de magnésie. Les 5,44 parties de sulfate de chaux que renferme le mortier forment cependant, avec l'aluminate de chaux existant, au moins 16 parties d'alumino-sulfate, et cela avec adjonction de 11 parties environ de matières solides nouvelles. Il est toutefois probable que

les pores du ciment sont assez vastes pour admettre cet excédent. Et d'ailleurs, mes expériences m'ont confirmé dans ce fait que les ciments romains se comportent très bien à l'eau de mer.

Dans la chaux de Teil, en général, une grande partie de la chaux libre est déjà transformée en carbonate à l'air, avant même qu'elle n'ait subi l'action de l'eau salée. La formation de gypse est donc ainsi évitée. Mais, admettons, pour un moment, que la chaux libre n'ait pas eu le temps de se transformer en carbonate, au moins d'une façon appréciable. Les 30 parties de chaux libre sont dès lors susceptibles de se transformer en 92 parties environ de gypse, ce qui suffirait à détruire l'ouvrage. De plus, les 5,97 parties d'aluminate de chaux formeraient avec 1 partie de gypse environ 30 parties du sel double (alumino-sulfate). L'augmentation de poids en produits solides est, dans ce cas, de 60 parties qui se décomposent ainsi :

+ 30 parties de sel double (alumino-sulfate).
+ 92 — de gypse.
— 39,6 — d'hydrate de chaux existant,
— 9,25 — d'hydro-aluminate de chaux.
— 13 — de gypse utilisé à la formation du sel double.

Ici donc, c'est la formation de gypse qui prédomine, puisqu'elle donne, à elle seule, une augmentation de masse de 52,5 parties en poids. Quant à la formation du sel double, elle est d'importance beaucoup moindre, parce que les chaux hydrauliques renferment, en général, très peu d'alumine, et sont principalement formées de chaux et de silice. Il est d'ailleurs incontestable que la cristallisation de l'alumino-sulfate de chaux développe beaucoup d'énergie et que le pouvoir « dilatant » de ce sel double est considérable.

Dans un ciment Portland moyennement calcaire et renfermant, par exemple :

Chaux	64 %	Alumine	7,2 %
Acide sulfurique	0,8 —		

la quantité de chaux qui se sépare à l'état non combiné est, comme nous l'avons vu, d'environ 25 %, soit environ 93 parties en poids d'hydrate $Ca(OH)^2$. Par l'action du sulfate de magnésie, cette chaux fournit 74,5 parties de gypse, correspondant à une augmentation de masse d'environ 41,5 parties. Les 7,2 parties d'alumine existant dans le ciment forment 26,64 parties d'hydro-aluminate de chaux qui se transforment à leur tour, sous l'action du gypse, en 85 parties au moins d'alumino-sulfate de chaux. L'accroissement total de masse se décompose ainsi :

+ 74,5 parties de gypse formé.
+ 85 — de sel double formé.
— 33 — d'hydrate de chaux existant
— 26,64 — d'hydro-aluminate de chaux existant
— 36 — de gypse existant.

Soit, en chiffres ronds, soixante-quatre parties en poids. Cet accroissement est énorme, puisqu'il ne porte que sur cent vingt-deux parties de ciment durci. Il peut donc déterminer la destruction complète de l'ouvrage, à moins que certaines circonstances ne viennent annuler ou atténuer l'action des sulfates solubles que contient l'eau de mer. Ces circonstances sont à la fois d'ordre physique et d'ordre chimique.

Le carbonate de chaux ne peut être décomposé par les sulfates alcalins à la température normale. La transformation possible de l'excès d'hydrate de chaux en carbonate assure donc une excellente protection. Si la chaux de Teil fournit des ouvrages plus durables que le ciment Portland — lequel est, en général, immédiatement exposé à l'eau de mer — il faut en rechercher la raison dans ce fait, que les chaux hydrauliques employées aux ouvrages sous-marins, en raison même de leur prise assez lente, sont généralement abandonnées au durcissage à l'air libre. Or, dans ces conditions, elles absorbent une forte proportion d'acide carbonique avant d'être immergées, c'est-à-dire avant d'être exposées à l'action de l'eau de mer.

On a d'ailleurs pu observer — comme je l'ai observé moi-même à Boulogne-sur-Mer — que les blocs de ciment Portland abandonnés au durcissage à l'air pendant un temps assez long se trouvent recouverts d'une couche protectrice dans laquelle la chaux libre est transformée en carbonate avant que le ciment ne soit immergé. Si, cependant, l'eau de mer vient à pénétrer ultérieurement dans les parties du bloc où l'acide carbonique n'avait pas eu accès, (et ces conditions se trouvent naturellement réalisées si la durée d'exposition à l'air est assez courte), la décomposition commence et l'enveloppe externe de carbonate de chaux est rapidement disjointe et détruite sous l'action des efforts qui s'exercent au sein du bloc.

Le silicate de chaux ne se transforme pas aisément en carbonate ; du moins cette transformation n'est-elle jamais complète. Ici, l'acide carbonique agit exactement comme l'eau : la chaux (au-delà de 1 équivalent) est beaucoup plus facilement soluble dans l'eau, et aussi beaucoup plus facilement transformable en carbonate. Plus la combinaison est pauvre en chaux, plus elle est stable et mieux elle résiste à l'action de l'acide carbonique. Il est extrêmement difficile de trans-

former totalement la chaux en carbonate, même dans de petits fragments de mortier mesurant 50 à 100 centimètres cubes, dans une atmosphère d'acide carbonique pur et humide.

L'aluminate de chaux est beaucoup plus facilement décomposable. Quant à la combinaison calcique d'oxyde de fer, elle est totalement décomposée sans difficulté.

Les expériences que je vais décrire sont relatives à l'influence de l'acide carbonique, à la façon dont il agit, plus spécialement sur la résistance des mortiers en ciment Portland, enfin à la façon dont se comportent ces ciments sous l'action de l'eau de mer.

Les briquettes d'essai, au nombre de dix, ont été préparées d'après la méthode adoptée en Allemagne, d'une part avec une partie de ciment Portland de Stettin (marque « Stern ») et trois parties de sable type de Berlin, d'autre part avec une partie du même ciment et cinq parties du même sable. Les surfaces étaient parfaitement lisses et parallèles deux à deux. Ces briquettes ont d'abord été abandonnés au durcissage, pendant vingt-quatre heures, sous une cloche qui les protégeait de l'action de l'acide carbonique atmosphérique, puis pendant cinquante-six jours dans des flacons hermétiquement clos et remplis d'eau distillée bouillie.

Au bout de ce temps, la moitié des briquettes de chaque série fut soumise pendant cinq semaines à l'action de l'acide carbonique humide dans un appareil approprié à cet effet ; après quoi elles furent replacées avec les autres dans les premiers flacons et abandonnées de nouveau au durcissage pendant quatre semaines. Les essais de traction et de compression eurent lieu immédiatement après, c'est-à-dire exactement 120 jours après la mise en forme. Les briquettes brisées dans les essais de traction furent quand même soumises aux essais de compression après qu'on en eut réuni les morceaux au moyen de bandes de caoutchouc

Les résultats contenus dans le tableau ci-joint sont exprimés en livres par pouce carré (1).

Ciment . . . 1 partie Sable . . . 3 parties				Ciment . . . 1 partie Sable . . . 5 parties			
(*a*) A l'abri de l'acide carbonique		(*b*) Traité par l'acide carbonique		(*c*) A l'abri de l'acide carbonique		(*d*) Traité par l'acide carbonique	
Résistance à la traction	Résistance à la compression	Résistance à la traction	Résistance à la compression	Résistance à la traction	Résistance à la compression	Résistance à la traction	Résistance à la compression
378	4,300	392	4,800	192	1,642	221	1,985
364	4,614	428	5,200	192	1,642	285	2,142
400	4,714	407	5,342	200	1,371	235	1,657
400	5,100	414	4,600	207	1,500	221	1,971
371	3,385	392	4,228	207	1,885	235	1,900
Moyenne 382	4,422	406	4,834	199	1,608	239	1,971

Il restait à déterminer :

1° La proportion de chaux qui avait été transformée en carbonate dans le cas de *b* et de *d*.

2° La proportion d'eau contenue dans le ciment maintenu à l'abri de l'acide carbonique, et dans celui qui avait été traité par l'acide carbonique. Il va de soi que le dosage de cette eau doit être fait sur l'échantillon après séchage sur l'acide sulfurique.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour les deux types de mortiers :

	p. %		p. %
1 : 3 (*a*) Acide carbonique.	0,565	Eau combinée chimiquement	3,046
1 : 3 (*b*) Acide carbonique	1,506	Eau combinée chimiquement	3,150
1 : 5 (*c*) Acide carbonique	0,483	Eau combinée chimiquement	2,336
1 : 5 (*d*) Acide carbonique	1,954	Eau combinée chimiquement	1,896

Le mortier 1 : 3 contenait 14,383 % de chaux ; le mortier 1 : 5 en contenait 10,000 %. Les proportions de chaux transformée en carbonate n'étaient que de 13,3 % dans l'échantillon *b* et de 24,86 % dans l'échantillon *d*.

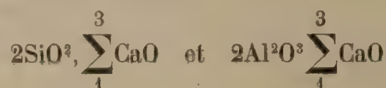
Le volume des briquettes était de 70 centimètres cubes pour une hauteur de 22 millimètres. On voit donc que, même avec des solides d'aussi faibles dimensions, l'absorption d'acide carbonique est extrêmement lente, lorsque la briquette est plongée dans une atmosphère humide d'acide carbonique pur. En d'autres termes, cette absorption est imparfaite, et l'action du gaz doit être prolongée pendant un temps considérable pour que le silicate et l'aluminate de chaux soient transformés en carbonates. Ainsi, même après une très longue exposition à l'air libre, les blocs ne subissent qu'une carbonatation superficielle. Cette exposition à l'air ne constitue donc qu'un moyen très imparfait de soustraire le ciment à l'action destructive de l'eau de mer.

(1) En multipliant ces nombres par le facteur 0,07246 on aura les résultats en kilogrammes par centimètre carré.

La transformation de la chaux en carbonate n'est totale que si le mortier est grossièrement pulvérisé et exposé à l'action de l'air pendant une très longue période. Et ceci prouve précisément, comme j'ai déjà eu l'occasion de l'indiquer, que l'action de l'acide carbonique est de tout point comparable à celle de l'eau douce. En somme, les hydrosilicates et les aluminates tendent d'autant moins à se décomposer qu'ils sont plus pauvres en chaux.

Quelques fragments de briquettes ont été placés ensuite dans de l'eau de mer et dans une solution de sulfate de magnésium à 2 %. Les fragments qui avaient été mis antérieurement à l'abri de l'acide carbonique se sont décomposés avec une grande rapidité. Mais ceux qui avaient été maintenus en contact avec ce gaz ne montrèrent des signes d'attaque qu'au bout de sept mois, et les mortiers poreux 1 : 5 indiquèrent une décomposition beaucoup plus profonde, bien qu'ils eussent absorbé une plus forte proportion d'acide carbonique que les autres.

Les mortiers hydrauliques destinés à être immergés dans l'eau de mer devraient donc être formés exclusivement des combinaisons les plus stables de l'hydrate de chaux avec la silice, l'alumine et l'oxyde de fer. Leur formule générale serait alors :



$$2SiO^2, \sum_1^3 CaO \quad \text{et} \quad 2Al^2O^3 \sum_1^3 CaO$$

Dans l'eau douce, les circonstances sont tout autres. Ici, la chaux libre ne peut que se dissoudre ou bien se transformer en carbonate. Plus la proportion de chaux dissoute sera grande, plus difficile sera la dissolution de ce qui reste de chaux à l'état de silicate ou d'aluminate. Ce point a déjà été établi par Le Châtelier, et j'ai pu moi-même le vérifier au moyen de petits fragments de ciment Portland pur parfaitement durcis. Dans ces conditions, sans doute, le mortier peut acquérir une plus grande porosité ; mais la dissolution totale de la chaux est impossible. En petites quantités, le ciment Portland, maintenu avec soin à l'abri de l'acide carbonique, peut être complètement débarrassé de sa chaux par simple digestion avec de l'eau distillée bouillie. Seuls, les hydrates de silice, de fer et d'alumine restent intacts. Si l'on opère sur des fragments de quelques centimètres cubes, l'élimination complète de la chaux exige des traitements répétés à l'eau distillée pendant plusieurs années.

Ainsi, dans l'eau de source, les conditions sont tout autres que dans l'eau de mer. Le mortier se dépouille d'une partie de sa chaux et devient un peu plus poreux ; mais, avec un ciment bien préparé, cette conséquence n'influe en rien sur la solidité de l'ouvrage. Lorsqu'un ciment Portland, contenant 64 à 66 % de chaux (ou même 70 % pour les ciments dits « fondus ») durcit dans l'eau, la force de combinaison qui résulte de la formation des hydrates est supérieure à la force d'expansion, pourvu que la chaux se sépare uniformément dans toute la masse. Dans ce cas, la chaux augmente de volume exactement comme le ferait une chaux vive parfaitement pulvérisée que l'on mélangerait à sec avec du sable et que l'on éteindrait ensuite. L'augmentation de volume semble alors se produire dans les interstices poreux, en sorte que la masse elle-même augmente de densité.

Tout autrement se comportent les ciments mal préparés, c'est-à-dire dans lesquels le mélange mécanique est imparfait ou la cuisson insuffisante. Les ciments semi-fondus, par exemple, contiennent de la chaux non combinée, ou bien encore des silicates, aluminates ou ferrates trop riches en chaux. Si, dans ces combinaisons, la proportion de chaux est égale ou supérieure à trois équivalents pour 1 équivalent de silice, alumine ou oxyde de fer, la masse, soumise à l'action de l'eau, augmente de volume exactement comme le ferait la chaux libre qu'elle renferme. J'ai cependant noté certains exemples de ciments Portland « fondus » qui ne donnaient aucune augmentation de volume à la prise et qui contenaient une partie de silicate (silice, alumine, oxyde de fer) pour 2,4 parties de chaux, ou qui donnaient, d'après le mode de calcul adopté en France, un facteur d'hydraulicité égal à 0,416. Il est clair d'ailleurs qu'une texture serrée est, pour un ciment, une des meilleures conditions d'imperméabilité et, par conséquent, de durée.

La magnésie, que l'on a si longtemps calomniée, se sépare sous l'action de l'eau de mer. C'est à tort qu'on l'a considérée comme une des causes de destruction des ouvrages en ciments. En fait, elle constitue plutôt un agent de protection : lorsque les molécules de sulfate de magnésie réagissent sur la chaux du ciment, la magnésie hydratée se sépare à l'état insoluble, et, en remplissant les interstices de la masse, contribue à augmenter sa densité aussi bien que son imperméabilité.

Il est donc incorrect de parler de « l'influence nuisible de la magnésie ». En réalité, la véritable action nuisible est celle de l'acide sulfurique que contiennent les sulfates solubles. Il est vrai que, dans l'eau de mer, le sulfate de magnésie est précisément celui qui prédomine ; mais le sulfate de chaux, les sulfates alcalins et, en un mot, tous les sulfates solubles ont une action destructive très analogue, bien qu'à des degrés différents.

Un autre agent de protection naturelle est l'incrustation de plantes et de coquillages à la sur-

face de l'ouvrage immergé, ou bien encore une couche de vase qui le garantit très efficacement contre l'action de l'eau de mer.

Mes recherches m'ont permis de constater que, indépendamment des qualités physiques, les mortiers hydrauliques les plus riches en chaux sont aussi les moins capables de résister à l'action de l'eau de mer, et qu'on ne saurait plus mal faire qu'en ajoutant encore de la chaux à ces mortiers lorsqu'on les prépare.

Le fait que les mortiers de ciment Portland et les mortiers de chaux hydrauliques sont moins durables que les mortiers de ciment romain, bien que les premiers soient plus riches en aluminate de chaux, est une preuve irréfutable de ce fait que la chaux libre, ou celle qui le devient, est la cause principale de destruction des ciments par l'eau de mer. Plus un ciment Portland est riche en chaux, plus grande est la proportion d'hydrate de chaux qu'il retient à l'état libre, et plus grande aussi est l'augmentation de volume résultant de la formation de gypse. Dès lors, on s'explique très bien ce fait que les ciments Portland, tels qu'on les fabrique aujourd'hui, s'adaptent beaucoup moins bien aux constructions sous-marines que les anciens ciments Portland qui étaient moins riches en chaux. Le ciment à 70 $^0/_0$ de chaux que j'ai cité précédemment, subirait une augmentation de poids encore bien supérieure, (par exemple 70 parties en poids pour 120 parties de ciment complètement durci), si la totalité de la chaux qui se sépare pouvait être transformée en sulfate, et si la totalité de l'hydro-aluminate de chaux pouvait passer à l'état de sel double (alumino-sulfate de chaux), avec trente équivalents d'eau d'hydratation.

Un ciment hydraulique contenant de l'hydrate de chaux à l'état libre est aussi instable au point de vue physique qu'au point de vue chimique. L'eau qu'il absorbe déjà par simple hygroscopie suffit à déterminer des boursoufflures qui se traduisent par des efforts internes considérables. Les transformations moléculaires commencent avec la première absorption d'eau ; puis, les alcalis sont mis en liberté ; ceux-ci absorbent énergiquement l'eau et l'acide carbonique, lequel sature enfin la chaux. On sait que la chaux vive ne peut absorber l'acide carbonique qu'en présence d'eau *à l'état libre* ; l'acide carbonique sec est sans action sur l'hydrate de chaux également sec.

D'autre part, si la masse vient à se dessécher, les phénomènes inverses se produisent : les hydrates, en perdant de l'eau, se contractent assez fortement pour déterminer des fissures dans les parties de l'ouvrage où la dessication est le plus accentuée. En fait, la chaux ne forme pas qu'un seul hydrate. Bien qu'il soit difficile d'élucider ce point par des analyses précises, on peut admettre qu'il existe des hydrates de chaux renfermant de 5 à 8 équivalents d'eau. Il existe certainement un hydrate de chaux gélatineux. Cet hydrate, débarrassé de l'eau d'humidité par des lavages répétés à l'alcool absolu, présente la composition indiquée par la formule $CaO + 5H^2O$.

Il n'est donc pas surprenant de voir des mortiers de ciment présenter des alternatives de contraction et de dilatation, et finalement se détruire au bout de peu d'années. Toute absorption d'eau détermine une dilatation de la masse ; toute dessication détermine sa contraction. Toute absorption d'acide carbonique produit l'un ou l'autre de ces effets, suivant que la chaux est à l'état d'hydrate simple ou d'hydrate supérieur. C'est ce que l'on exprime couramment en disant que le ciment n'est jamais « mort ». En fait, il travaille toujours, et cette caractéristique suffit à en interdire l'emploi dans la fabrication de certains objets.

Ces inconvénients peuvent être atténués si la chaux vive qui reste libre ou qui devient libre par la prise est mise, par un moyen quelconque, en contact avec de la silice et de l'alumine, c'est-à-dire avec des substances auxquelles elle peut se combiner pour donner des composés plus stables.

Il est vrai que ce moyen ne permet pas d'éviter les inconvénients dus à l'attaque des alcalis caustiques par l'air atmosphérique ; mais ceux-ci, en raison même de leur faible proportion et de leur grande solubilité, n'offrent aucun danger au point de vue de la solidité et de la durée de l'ouvrage. Si cet ouvrage est immergé, ils se dissolvent simplement. Si l'ouvrage est abandonné au durcissage à l'air, ils déterminent parfois de légères déformations, qui ne sont d'ailleurs que temporaires. Il n'en est plus du tout de même avec la chaux, comme nous l'avons vu.

Ces points étant acquis, il est clair que l'erreur la plus grave est d'ajouter de la chaux éteinte à des mortiers hydrauliques (à des mortiers de ciment Portland, par exemple) qui en contiennent déjà un excès. Cette addition a pour effet de hâter la destruction de l'ouvrage. Mes recherches m'ont montré que, même dans le cas de mortiers exposés à l'action de l'eau douce, cet expédient conduit à des résultats qui peuvent paraître excellents au premier abord, mais qui, en réalité, sont déplorables. La chaux en excès ne tarde pas à se dissoudre, et le mortier, devenu poreux, se désagrège en peu de temps. Au bout de deux ou trois années, on peut déjà observer des points faibles dans les ouvrages construits avec ce mortier ciment-chaux, ou mortier bâtard. Dans ce cas, il est vrai, l'acide carbonique peut agir d'une façon avantageuse. Mais, en fait, l'emploi de ces mélanges n'est admissible que pour les mortiers auxquels on veut donner une plus grande plasticité, et pour la construction d'ouvrages uniquement destinés à rester à l'air libre.

Dès 1882 (1) j'avais déjà établi le rôle que joue l'excès de chaux dans les ciments. Qu'il me soit permis de rappeler ici les conclusions auxquelles j'étais arrivé.

(1) *Deutsche Töpfer und Ziegler Zeitung*, 1882, nº 33

« Lorsqu'un ciment Portland est mélangé d'eau en proportion convenable, et qu'il durcit, un certain arrangement des molécules se produit pendant l'absorption de l'eau, et comme conséquence même de cette absorption. Dans l'eau alcaline qui se forme au sein de la masse (la plupart des ciments à prise rapide renferment de l'alcali libre) la chaux se sépare sous forme cristalline. Et de fait, pendant toute la durée de la prise, un tiers environ de la chaux totale se comporte ainsi.

« La chaux qui se sépare sous forme de cristaux ne peut pas jouer évidemment le rôle de liant. Elle tend plutôt à détruire la cohésion que le ciment avait déjà pu acquérir. Toutefois, cette dernière condition ne se réalise jamais dans les ciments de bonne qualité, parce que, dans ceux-ci, la cohésion est déjà trop considérable, et que, d'autre part, la séparation de la chaux ne s'effectue que graduellement.

« On peut dès lors conclure *a priori* que, si, pendant la séparation de la chaux, on met en présence de cette chaux des *pouzzolanes* (ou toute autre substance susceptible de former avec la chaux un ciment) la proportion de ciment *effectif* dans le mortier augmentera de façon telle, qu'il ne pourra plus se séparer de chaux à l'état cristallin, et que la chaux qui tendrait à se séparer se combinera aux pouzzolanes pour former de l'hydrosilicate ou de l'aluminate, de chaux c'est-à-dire un ciment.

« Le conseil technique de l'Association allemande des fabricants de ciments, dans une communication adressée en 1882 au ministre des travaux publics de Prusse, a combattu cette opinion dans les termes suivants :

« Les ciments Portland normaux ne nécessitent aucune addition pour être bonifiés ; une telle « addition a plutôt pour conséquence une diminution de résistance du ciment, et cette diminu- « tion est sensiblement proportionnelle à la quantité de substance ajoutée ».

Et plus loin :

« Le conseil est d'avis qu'il n'a pas à sa disposition de moyens suffisants de répression contre « les pratiques frauduleuses des marchands de ciment, pratiques d'autant plus difficiles à at- « teindre qu'on s'efforce de les justifier par des raisons scientifiques ».

La lettre ouverte que j'adressai en 1884 à l'Association allemande des fabricants de ciments avait pour but de faire justice de ces insinuations malveillantes. Une fois de plus, j'y démontrais l'exactitude de mes propositions, en ce qui concerne la prise des ciments en eau douce.

Ces propositions furent d'ailleurs pleinement confirmées par les expériences entreprises au laboratoire royal d'essai des matériaux de construction à Berlin. La même année, M. Von Tetmajer, professeur à l'Institut de Zurich, publiait (1) ses observations relatives à l'effet que produit l'addition de certaines substances aux ciments Portland, et montrait que ces additions augmentent la résistance à la traction et à la compression, bien que la densité de la substance ajoutée soit environ trois fois moindre que celle du ciment lui-même. Les observations de M. Von Tetmajer confirmaient pleinement la possibilité d'améliorer la qualité du ciment Portland par des additions convenablement choisies (2).

J'ai été amené ensuite à conclure que l'addition de substances siliceuses (hydratées) aux ciments extra-calcaires devait avoir une grande importance et un réel intérêt dans le cas des mortiers qui doivent être immergés dans l'eau de mer, parce que l'étude de ces mortiers m'avait convaincu que la présence de chaux libre est la principale cause de la destruction rapide des mortiers hydrauliques employés aux constructions sous-marines.

En effet, par des additions appropriées, la totalité de la chaux libre peut être amenée à l'état combiné. On obtient alors un mortier *neutre*, c'est-à-dire au sein duquel les réactions chimiques sont réduites au minimum.

J'ai été conduit à examiner cette question d'encore plus près, lorsque je fus chargé, par la *Commission d'unification des méthodes d'essai des matériaux de construction*, de présenter une méthode permettant de déterminer l'action de l'eau de mer sur les mortiers hydrauliques.

L'action de l'eau de mer sur ces mortiers est surtout une action chimique. Pour arriver rapidement à des résultats exacts dans ce genre de recherches, il fallait éliminer toutes les conditions susceptibles de masquer ou d'annuler l'action réelle de l'eau de mer. C'eût été, par exemple, une erreur d'exposer à l'action de l'eau de mer des mortiers imperméables à l'eau, ou bien encore des mortiers qui, par une absorption antérieure d'acide carbonique, auraient été enduits d'une couche protectrice. Au contraire, il fallait n'employer que des mortiers absolument poreux n'offrant aucune résistance mécanique au passage de l'eau de mer.

Les solutions que j'ai employées dans ces recherches étaient les suivantes :

1° *Eau de mer artificielle*. Un litre de cette eau renfermait :

30 grammes de chlorure de sodium.
12 » sulfate de magnésie (cristallisé avec 7 molécules d'eau).
3 » chlorure de magnésium.
1 » sulfate de chaux (gypse cristallisé avec 2 molécules d'eau).

(1) *Schweitzerische Bauzeitung*, 1884, n° 24. — (2) *Zum Dogma*, etc., 1884. — E. Dietrich. — *Wochenblatt für Baukunde*, 1885 n°s 93-95. — W. Michaelis. — *Ibid.*, 1888, n° 43.

On a omis à dessein d'introduire des carbonates alcalins dans ce mélange, puisque leur présence affaiblirait l'action de l'eau de mer, et que cette condition ne présente aucun intérêt. Mais, de façon à maintenir une proportion constante de sulfate de chaux, comme dans l'eau de mer, on a suspendu dans le liquide des fragments de gypse enveloppés dans des morceaux de toile. Au début, l'eau était renouvelée tous les jours, puis toutes les semaines. Au bout de trois mois elle ne fut plus renouvelée que chaque mois ; mais elle était agitée avec soin chaque jour.

2° *Solution saturée de sulfate de chaux* contenant des fragments de gypse en suspension.

3° *Solution de sulfate de magnésie* (cristallisé) à 1 %.

4° *Solution de sulfate de magnésie* (cristallisé) à 2 %.

5° *Solution de sulfate de magnésie* (cristallisé) à 3 %.

6° *Solution de sulfate de soude* (cristallisé à 1,3 %.

L. Vicat avait déjà opéré avec des solutions de sulfate de soude, et reconnu leur action très énergique sur les mortiers hydrauliques.

Il y a quinze ans, j'avais déjà remarqué qu'une solution de sulfate de chaux ne renfermant que 0,127 % d'acide sulfurique (SO^3) désagrégeait complètement les ciments Portland les plus imperméables (marque « Stern » par exemple). J'en avais conclu que l'acide sulfurique seul, et non la magnésie, exerce une action nuisible sur les mortiers hydrauliques immergés dans l'eau de mer, et que la magnésie, simple substance auxiliaire, n'a aucune action et n'est, en quelque sorte, que le signe visible de l'altération subie par le ciment. Et, comme conclusion accessoire, je fis remarquer que la magnésie avait au contraire un rôle utile, puisque, étant mise en liberté, elle remplit les interstices et augmente la compacité du ciment.

Il est maintenant facile de comprendre pourquoi l'action du sulfate de magnésie est beaucoup plus énergique que celle du sulfate de chaux. Ce dernier, en effet, ne peut favoriser que la formation du sel double (alumino-sulfate de chaux), tandis que le sulfate de magnésie transforme en gypse la totalité de la chaux libre que renferme le ciment, et peut-être aussi la chaux imparfaitement combinée des composés extra-calcaires. Il suffit de considérer qu'un tiers au moins du poids total de ciment se transforme en sulfate de chaux (à 2 molécules d'eau) pour s'expliquer les dilatations et les éclatements que l'on constate si fréquemment dans les mortiers de ciment immergés en eau de mer.

Mais une solution de sulfate de chaux décompose aussi complètement les ciments Portland riches en alumine ; et si la majeure partie des ouvrages sous-marins résistent encore assez bien à l'action destructive de l'eau de mer, il faut en rechercher la cause dans certaines conditions favorables et d'ordre purement physique, telles que : imperméabilité, absorption d'acide carbonique, incrustations qui protégent la surface de l'ouvrage, etc.

J'avais adressé ces observations à la Société des ingénieurs civils de Londres, le 25 octobre 1893, comme conclusion de mon travail. « Sur la façon dont se comportent les ciments Portland immergés en eau de mer » (1). Mais cette seconde partie de mon mémoire étant arrivée trop tard pour être insérée dans les comptes-rendus de la Société, je l'ai reprise avec l'intention de la développer et de la compléter par de nouvelles recherches expérimentales. Ce sont ces expériences que je vais exposer.

J'ai fait deux séries d'essais : la première avec des mortiers à grain serré (1 partie de ciment pour 2,5 parties de sable quartzeux, ou bien encore 1 partie de ciment pour 4 parties de sable-type) ; la seconde avec des mortiers *poreux*, plus spécialement composés de 1 partie de ciment pour 5 parties de sable.

Pour la première série d'essais, j'ai préparé des barres « Bauschinger » de 10 centimètres de longueur et de 5 centimètres carrés de section rectangulaire. La composition des différents mortiers est indiquée dans le tableau p. 533.

Toutes les barres préparées au moyen de ces mortiers ont été abandonnées au durcissage à l'air humide pendant les premières vingt-quatre heures, mais cependant à l'abri de l'acide carbonique. Au bout de ce temps, la moitié des barres ont été placées dans une solution de sulfate de chaux maintenue constamment au point de saturation dans des flacons fermés hermétiquement. Les autres barres ont été enfermées dans des flacons renfermant une solution de sulfate de magnésie à 1 %. Cette solution était renouvelée journellement pendant la première quinzaine, puis chaque semaine au bout de trois mois, et enfin chaque mois.

Les mortiers immergés dans la solution de sulfate de chaux ont donné les résultats suivants :

	Commencement de la destruction	Destruction complète
Mortier n° 1	au bout de 6 mois	au bout de 1 an
— 5	— 6 —	— 1 —
— 7	— 3 —	— 6 —
— 10	— 3 —	— 9 —
— 12	— 4 —	— 6 —
— 20	— 3 an	— »
— 22	— 14 jours	— 1 —

(1) *Proc. of. the Inst. of. civil engin.*, mémoire n° 2592, vol. CVII.

Mortiers	Composition		
1	4	parties	ciment Portland, marque « Stern » contenant moins de 6 % d'alumine.
	10	—	sable quartzeux.
2	2	—	même ciment.
	2	—	tuf de Plaidt.
	10	—	sable quartzeux.
3	4	—	même ciment.
	1,2	—	silice hydratée (séchée à l'air).
	13	—	sable quartzeux.
4	4	—	même ciment.
	1,1	—	kaolin de Zettliiz préalablement calciné au rouge.
	12,7	—	sable quartzeux.
5	4	—	ciment Portland à 9 % d'alumine.
	10	—	sable quartzeux.
6	2	—	même ciment.
	2	—	tuf de Plaidt.
	10	—	sable quartzeux.
7	4	—	même ciment.
	16	—	sable type.
8	4	—	même ciment.
	1,2	—	silice hydratée (comme N° 5).
	13	—	sable quartzeux.
9	4	—	même ciment.
	1,1	—	kaolin (oomme N° 4).
	12,7	—	sable quartzeux.
10	4	—	ciment Portland à 9 % d'alumine préparé par la méthode sèche.
	10	—	sable quartzeux.
11	2	—	même ciment.
	2	—	tuf de Plaidt.
	10	—	sable quartzeux.
12	4	parties	même ciment.
	16	—	sable type.
13	4	—	même ciment.
	1,2	—	silice hydratée (comme N° 3).
	13	—	sable quartzeux.
14	4	—	même ciment.
	1,1	—	kaolin (comme N° 4)
	12,7	—	sables quartzeux.
15	100	—	ciment romain de Bavière.
	36	—	eau.
16	4	—	même ciment.
	10	—	sable quartzeux.
	13	—	eau.
17	100	—	ciment romain de Bosnie.
	36	—	eau.
18	4	—	même ciment.
	10	—	sable quartzeux.
	13	—	eau.
19	4	—	chaux de Teil.
	12	—	sable type.
20	4	—	chaux de Teil.
	20	—	sable type.
21	5	—	silice hydratée (comme N° 3).
	12,5	—	chaux éteinte donnant 32 % de résidu par calcination.
	20	—	sable quartzeux.
22	6	—	kaolin (comme N° 4).
	16,5	—	chaux éteinte (comme N° 21).
	28,5	—	sable quartzeux.
23	4	—	silice anhydre (silice hydratée chauffée au rouge blanc).
	19	—	chaux éteinte (comme N° 21).

Tous les autres mortiers étaient encore intacts au bout de deux ans.

Dans la solution à 1 % de sulfate de magnésium, on a obtenu les résultats suivants :

		Commencement de la destruction		Destruction complète	
Mortier n°	1	au bout de	6 mois	au bout de	1 an
—	5	—	6 —	—	9 mois.
—	7	—	4 —	—	6 —
—	10	—	3 —	—	9 —
—	12	—	3 —	—	6 —
—	17	—	18 —	—	» —
—	20	—	12 —	—	» —
—	22	—	8 —	—	1 —

On voit, d'après ces résultats, que le mortier n° 22 préparé au moyen de kaolin et de chaux éteinte est rapidement détruit, aussi bien dans la solution de sulfate de chaux que dans celle de sulfate de magnésie, tandis qu'au contraire il ne subit aucune altération dans l'eau pure. A cela il y a deux raisons : d'abord, le kaolin chauffé au rouge n'est en somme qu'une pouzzolane peu cohérente, et le mortier qu'il fournit, bien qu'étant imperméable à l'eau, n'a qu'une compacité assez faible. En second lieu, le kaolin est précisément la pouzzolane la plus riche en alumine, puisqu'elle renferme 42 % d'alumine et 55 % de silice.

En outre, le mélange de 6 parties de kaolin et 16,5 parties de chaux contenait :

3,30	parties en poids de	silice, soit	550 équivalents
2,52	—	alumine	244
5,28	—	chaux	943

Cette composition conduit, d'une façon presque exacte, à la formation du composé $SiO^2CaO + 2Al^2O^3,3CaO$. L'aluminate est donc ici la seule cause de l'altération observée, et la rapidité de cette altération s'explique par la forte proportion d'alumine. Nous avons vu précédemment que 1 partie d'alumine fournit environ 12 parties d'alumino-sulfate de chaux avec 30 équivalents d'eau. Or, le mortier de kaolin et chaux contenait 27 % d'alumine, ce qui correspond à la formation de 270 parties du sel double.

Néanmoins, les trois mortiers composés de ciment Portland et kaolin sont — contrairement à ce que l'on pouvait prévoir — beaucoup moins attaqués au bout de deux ans d'immersion. Cette

conservation ne peut être évidemment attribuée qu'à la présence de chaux libre qui sert de liant et augmente l'imperméabilité du mortier.

Les ciments Portland non mélangés se sont rapidement désagrégés. La désagrégation a été plus rapide pour les deux ciments à 9 % d'alumine que pour le ciment « Stern » à 5 % ou 6 % seulement d'alumine : ces résultats sont d'ailleurs parfaitement conformes à la théorie que j'ai exposée.

La chaux de Teil s'est bien comportée jusqu'à présent. Le mortier le plus poreux (1 : 5) qui avait été mis à l'abri de l'acide carbonique pendant la période de prise, montre, dans l'une des barres, un commencement de destruction au point le plus sensible, c'est-à-dire sur l'une des arêtes.

Le ciment romain de Bavière (aussi bien l'échantillon pur que l'échantillon mélangé) ne montre pas encore, à l'heure actuelle, de signe d'altération. Quant au ciment romain de Bosnie immergé dans la solution de sulfate de magnésie, sa désagrégation a commencé sur l'une des arêtes au bout de 18 mois. Le mortier au sable de ce ciment est encore intact.

La composition de ces deux ciments romains, après calcination, était la suivante :

	Bavière		Bosnie	
Sable et argile	6,381	p. 100	2,920	p. 100
Silice	23,881	—	30,180	—
Alumine	9,700	—	9,036	—
Oxyde de fer	4,052	—	3,669	—
Chaux	47,229	—	49,000	—
Magnésie	3,992	—	2,215	—
Acide sulfurique	4,237	—	2,109	—
Manganèse / Alcalis	non déterminés		non déterminés	
	99,481		98,129	

En examinant cette composition, et en se reportant à ce que nous avons dit au début de cette étude, on voit que, pendant le phénomène de la prise, la formation des composés extra-calcaires est impossible. En supposant la formation du composé $2R^2O^3,3CaO$, il reste dans le ciment bavarois 1,5 équivalent de chaux pour la saturation de la silice, ou en d'autres termes, le composé $2SiO^2,3CaO$, et, dans le ciment de Bosnie, 1,35 équivalent de chaux, c'est-à-dire le composé $3SiO^2,4CaO$. On s'explique ainsi pourquoi ces types de ciment romain résistent si bien à l'action de l'eau de mer.

Mais, bien avant qu'on puisse observer le moindre signe de destruction par l'eau de mer, l'action nuisible de ce milieu (ou l'absence de cette action) peut être mise en évidence par les épreuves de résistance, et plus spécialement par des essais comparatifs de prise en eau de mer et en eau douce.

Il est essentiel que les briquettes employées à ces essais aient une surface assez grande par rapport à leur section. J'ai adopté les dimensions suivantes :

Longueur	30	centimètres.
Largeur	4	—
Hauteur	2	—

La tension minima en kilogrammes par centimètre carré étant égale à $2 \times P$, le double de la charge de rupture donne la résistance à la rupture par centimètre carré, lorsqu'on se sert de la machine ordinaire à double levier ($1 : 10 \times 1 : 5 = 1 : 50$). Pour les briquettes du système Achter, on peut se servir du moule Fahnehjelm-Michaelis. Dans ces conditions, la briquette, après rupture, peut encore être soumise aux épreuves de compression : il suffit d'en réunir les morceaux au moyen d'une bande de caoutchouc.

Comme je l'ai déjà dit, il n'y aurait aucun intérêt à étudier l'action de l'eau de mer sur les mortiers hydrauliques en opérant sur des mortiers imperméables. L'essai serait difficile, et ses résultats de valeur nulle. Il est donc préférable d'employer des mortiers renfermant 1 partie de ciment pour 5 parties de sable.

C'est dans ces conditions que j'ai entrepris la seconde série de mes essais, laquelle n'est d'ailleurs pas encore achevée. Dans ces essais, j'ai employé le même ciment Portland de Stettin (A), le même ciment Portland à 9 % d'alumine obtenu par la méthode sèche (B), la même chaux de Teil (C) et le même ciment Portland de Bavière (D) qui m'avaient servi dans mes premières expériences.

L'analyse de ces matériaux a été faite sur les échantillons fraîchement calcinés. Leur composition est indiquée dans le tableau p. 535.

Ces mortiers ont été moulés en briquettes suivant les règlements prescrits en Allemagne Dans chaque cas, on a employé 1 partie de ciment pour 5 parties de sable-type de Berlin.

	A	B	C	D
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
Silice	21,712	21,331	23,88	23,881
Alumine	5,805	8,918	2.57	9,709
Oxyde de fer	2,949	2,695	0,88	4,052
Chaux	64,851	63,776	69,15	44,263
Magnésie	1,030	0,805	1,60	3,992
Potasse	0,748	0,777	0,14	—
Soude	0,160	0,101	0,07	—
Sulfate de chaux	2,468	1,631	1,09	7,203
Insoluble	0,357	0,123	—	6,381
	100,080	100,157	99.38	99,481

L'eau de mer artificielle avait la composition que j'ai indiquée précédemment. Sauf dans les cas spécialement mentionnés, les briquettes ont été abandonnées pendant les 24 premières heures dans une atmosphère saturée d'humidité. Les briquettes marquées « M » ont été immergées en position verticale dans l'eau de mer artificielle ; les briquettes marquées « S » ont été immergées dans l'eau douce. Les briquettes marquées « Ma », huit jours avant l'immersion dans l'eau de mer, ont été abandonnées à l'air libre et arrosées d'eau journellement pour favoriser l'absorption d'acide carbonique.

Les briquettes préparées au moyen de chaux de Teil ont durci d'abord pendant 28 jours dans un espace clos et rempli d'air humide, puis (pour celles marquées « CMa ») pendant huit semaines à l'air libre ; dans ce cas, elles étaient aspergées d'eau chaque jour.

Les essais ont commencé un jour avant la date d'immersion. Ainsi, l'immersion en eau de mer n'a eu lieu qu'au bout de huit semaines pour les briquettes « Ma », au bout de quatre semaines pous les briquettes « CS » et au bout de douze semaines pour les briquettes « CMa ». Ces briquettes sont aujourd'hui en traitement depuis vingt mois.

Les résultats contenus dans le tableau ci-joint sont exprimés en livres par pouce carré (voir plus haut le facteur qui permet de transformer ces résultats en kilogrammes par centimètre carré). Chacun d'eux représente la moyenne de 10 essais de traction.

Temps compté à partir de l'immersion	AS	AM	AMa	BS	BM	BMa	CS	CM	CMa	DS	DM	DMa
7 jours	103	87	227	150	112	243	54	70	110	40	89	187
28 —	144	107	217	181	97	253	73	92	99	73	131	192
90 —	165	148	218	214	130	227	119	155	141	138	163	209
1 an	228	228	257	238	160	214	189	217	178	206	201	220

Le ciment « A » a ensuite été mélangé avec du tuf de Plaidt. En ce qui concerne ce mélange — aussi bien que tous les mélanges de la première série d'essais — il y a lieu de faire la remarque suivante :

100 parties de tuf de Plaidt renferment :

10 — 12 parties d'eau (et perte au feu)
20 — 30 — silice hydratée et alumine
60 — 65 — matières minérales agissant comme autant de parties de sable quartzeux.

Le tuf employé laissait 41 % de résidu au tamis de 2500 mailles par centimètre carré. Sa composition, après séchage à l'air, était la suivante :

Eau d'humidité	4,141	p. 100
Eau combinée chimiquement	6,899	—
Perte à 900°C	0,202	—
Silice	53,583	—
Alumine	19,008	—
Oxyde de manganèse	0,115	—
Oxyde de fer	4,193	—
Chaux	1,736	—
Magnésie	1,652	—
Potasse	4,147	—
Soude	4,242	—
Acide titanique, Chlore, Acide phosphorique	non dosés	
Acide sulfurique	0,107	—
	100,025	

Traité par une solution de soude caustique à 10 %, ce tuf donnait les résultats suivants :

a) par digestion pendant 10 heures au bain-marie :

Silice hydratée . . . . 16,543 %
Alumine hydratée 4,810

b) par digestion pendant 24 heures au bain-marie :

Silice hydratée . . . . 16,708 %
Alumine hydratée 6,043

On a préparé alors les mortiers suivants :

E { 1 partie ciment / 4 — tuf de Plaidt / 4 — sable type } par conséquent plus riche que 1 : 5.

F { 1 — ciment A / 0,5 — tuf de Plaidt / 4,5 — sable type } — pauvre que 1 : 5.

Dans le tableau ci-joint, S indique l'immersion dans l'eau douce et M l'immersion dans l'eau de mer. Les résultats sont encore exprimés en livres par pouce carré et représentent chacun la moyenne de 10 essais.

Age	ES	EM	FS	FM
7 jours	140	168	157	144
28 —	273	400	241	279
90 —	381	510	311	337
1 an	242	564	393	351

Nous avons vu que pour 100 parties de ciment mélangées à une proportion moyenne de chaux, il se sépare environ 25 parties de chaux anhydre, soit 33 parties d'hydrate $Ca(OH)^2$ à l'état libre. En ajoutant 100 parties de tuf contenant, par exemple, 16,5 parties de silice et 5,14 parties d'alumine susceptibles de combinaison, la formation du composé SiO^2,CaO exigerait 15,4 parties de chaux, et celle du composé $2Al^2O^3,3CaO$ en exigerait 4,2 parties, soit ensemble 19,6 parties de chaux. Ainsi, il peut donc se former un silicate plus riche en chaux que le silicate simple, et il est par conséquent avantageux d'ajouter au moins 125 parties de tuf à 100 parties de ciment Portland De plus, les combinaisons de 2 SiO^2 avec 1 à 2 CaO deviennent extrêmement dures et sont certainement plus stables que le silicate simple. En tout cas, l'addition devrait être d'autant plus élevée que le ciment lui-même est plus riche en chaux. Cette remarque s'applique également aux mortiers hydrauliques.

On voit que, même dans le cas du mortier « FS » l'action nuisible de l'eau de mer se fait sentir au bout d'une année d'immersion. En effet, dans le cas de ce mélange (100 parties de ciment et 50 parties de tuf), 10 parties seulement de chaux deviennent libres. Il resterait dont encore 15 parties de chaux susceptibles de réagir. Même en admettant la formation du silicate $2SiO^2,2CaO$ et de l'aluminate $2Al^2O^3,5CaO$, il resterait encore 10 parties de chaux capables de réagir sur les sulfates de l'eau de mer.

Des expériences ultérieures, commencées en octobre 1895, ont trait aux mélanges de ciment Portland et de chaux de Teil, avec addition de tuf en proportion telle que le mortier obtenu soit plus poreux.

La composition de ces mortiers est la suivante :

G. — 1 partie ciment Portland (à 9 % d'alumine) pour 5 parties de sable type de Berlin.
H. — 1 partie du même ciment pour 1 partie de tuf et 6 parties de sable de Berlin.
I. — 1 partie du même ciment pour 1 partie de tuf et 6,75 parties de sable de Berlin.
K. — 1 partie de chaux de Teil pour 5 parties de sable de Berlin.
L. — 1 partie de chaux de Teil pour 1 partie de tuf et 5 parties de sable de Berlin.
M. — 1 partie de chaux de Teil pour 1 partie de tuf et 6 parties de sable de Berlin.

Pour 1 partie de « liant » il y a environ 5,3 parties de sable dans H, 6 parties dans I, 5 parties dans L et 5,6 parties dans M.

Les mortiers K, I et M ont durci d'abord pendant sept jours dans un espace clos rempli d'air humide.

Les expériences E à M doivent durer trois ans. Les fragments provenant des essais de traction subis au bout d'un an seront alors placés, les uns dans une solution de sulfate de magnésie à 2 % et les autres dans une solution à 3 %. Ils seront donc exposés à une action beaucoup plus énergique que celle de l'eau de mer.

Les résultats des épreuves de traction effectuées à l'heure actuelle sont consignés dans le tableau ci-joint. Ces résultats, exprimés en livres par pouce carré, représentent chacun la moyenne de 10 essais distincts.

Dans ce tableau, Δ représente la densité d'une masse de 1 centimètre cube du mortier immédiatement après rupture. S et M indiquent respectivement la prise en eau douce et en eau de mer.

Temps compté à partir de l'immersion	GS	GM	HS	HM	IS	IM	KM	LM	MM
28 jours	125	90	148	309	144	292	42	167	147
Δ	»	»	»	»	»	»	2,162	2,195	2,227
90 jours	146	107	240	350	236	351	34 (1)	308	289
Δ	2,137	2,172	2,260	2,280	2,274	2,292	2,252	2,250	2,269

Si l'on examine ces résultats, on voit immédiatement que l'eau de mer agit sur tous les mortiers qui contiennent de la chaux susceptible de devenir libre, et que cette action correspond à une diminution de résistance. Il y a là, en quelque sorte, deux formes antagonistes : la prise hydraulique et la cristallisation ; et comme la seconde l'emporte généralement sur la première, le résultat final est une diminution de la cohésion antérieurement réalisée par la prise.

Parmi les briquettes « BM » l'une montra, même au bout de quatre-vingt-dix jours, des signes visibles d'altération et se brisa au moment où on la fixait dans la machine. Sur la cassure même on pouvait observer une couche de magnésie de plusieurs millimètres d'épaisseur.

Dans la série d'essais au bout d'un an, toutes les briquettes (à l'exception d'une seule) présentaient des dépôts de magnésie dont l'épaisseur atteignait parfois 5 millimètres. La même observation a été faite pour les briquettes « BMa ». Et, à cet égard, il est curieux de noter que les briquettes ayant été exposées à l'acide carbonique étaient encore plus profondément altérées. C'est, en effet, ce que l'on a observé dans les briquettes AMa (contrairement à AM) et dans les briquettes CMa (contrairement à CM) au bout d'une année. DM*a* est la seule exception. Tous les fragments de D étaient parfaitement sains et n'indiquaient aucune séparation de magnésie.

L'altération des briquettes exposées à l'acide carbonique peut s'expliquer par ce fait que, grâce à l'absorption de gaz carbonique, le mortier acquiert une plus grande porosité, en sorte qu'il est mieux pénétré par les solutions salines. L'hydrosilicate de chaux, au moins, est à l'état colloïdal. Soumis à l'action de l'acide carbonique, il se décompose en carbonate de chaux cristallin et en silice qui se contracte. Si la matière première est à l'état colloïdal, ce phénomène de carbonatation produira donc un mortier beaucoup moins dense.

Les résultats que j'ai donnés plus haut parlent d'eux-mêmes. L'addition de tuf (ou de toute autre pouzzolane) aux matériaux extra-calcaires, ciments Portland, chaux hydrauliques, a pour effet de doubler ou de tripler la résistance des mortiers préparés avec ces matériaux, et les empêche de s'altérer sous l'action de l'eau de mer.

En ce qui concerne l'accroissement de résistance, le fait est évident : les meilleures pouzzolanes contiennent au moins autant de facteurs d'hydraulicité que les meilleurs ciments Portland ; ajoutées aux ciments Portland, elles ne peuvent donc qu'augmenter leur résistance, puisque le ciment Portland contient un excès de chaux suffisant pour permettre à la pouzzolane de réaliser son action maximum.

Les additions qui conviennent le mieux sont celles qui renferment beaucoup de silice hydraulique et peu d'alumine. A ce point de vue, l'addition de kaolin n'est pas à recommander lorsqu'il s'agit de constructions sous-marines.

Toujours en ce qui concerne les travaux sous-marins, on peut considérer comme démontrée théoriquement et pratiquement l'inefficacité des agents hydrauliques qui contiennent plus de chaux qu'il n'en faut pour former des hydro-aluminates et des hydro-silicates stables. Comme stables, on ne reconnaît que les composés peu calcaires, et cette stabilité est d'autant plus grande que la teneur en chaux est moins élevée.

Ainsi donc, comme je l'ai démontré, les ciments « mélangés » fournissent un mortier non seulement beaucoup plus durable, mais encore beaucoup moins coûteux. Il serait donc temps de proscrire d'une façon définitive, pour les constructions sous-marines, l'emploi de ciments extra-calcaires. L'addition la plus avantageuse est celle de tuf naturel, c'est-à-dire de tuf pulvérisé finement et non mélangé de cendres, scories, escarbilles, etc. Mais, si l'on fait usage de ciment Portland d'excellente qualité, on peut lui adjoindre toute autre espèce de pouzzolane possédant une énergie initiale moindre que celle du tuf naturel.

J'avais déjà prouvé, en ce qui concerne les travaux en eau douce, l'amélioration possible des ciments par adjonction de matériaux riches en silice et alumine hydrauliques susceptibles de se combiner. Aujourd'hui, la preuve me semble également faite en ce qui concerne les constructions sous-marines. Ainsi se trouve réfuté, je le crois du moins, le rapport adressé, en 1882, au ministre des travaux publics de Prusse par l'Association allemande des fabricants de ciment.

(1) L'essai à quatre-vingt-dix jours des briquettes de chaux de Teil a montré, non seulement une rétrogradation de la résistance, mais encore la formation de soufflures à la surface.

Comment le consommateur de ciment pourra-t-il procéder à ces mélanges ? C'est là une question dont je n'ai pas à m'embarrasser. A mon avis, c'est le fabricant qui est le mieux à même de calculer la composition de semblables mélanges, suivant la nature spéciale du produit qu'il fabrique. Son outillage est, d'ailleurs, parfaitement approprié à ce genre de travail. Il est évident que, pour chaque ciment, la proportion de matière ajoutée dépend, d'une part, de sa teneur en chaux, et, d'autre part, de la proportion de facteurs d'hydraulicité que renferme l'addition.

En terminant, je résumerai la méthode d'essai des matériaux hydrauliques que j'ai présentée comme membre de la Commission d'unification des méthodes d'essai des matériaux de construction.

L'essai de résistance à l'eau de mer se fait au moyen de mortier poreux (1 : 5), qu'il s'agisse des essais de traction, de compression ou de flexion. L'immersion se fait dans l'eau de mer naturelle ou artificielle que l'on renouvelle chaque jour pendant les vingt-huit premiers jours, puis chaque semaine. Cette eau doit être agitée chaque jour avec soin.

Comme eau de mer, on emploie un liquide dont la composition par litre est la suivante :

30 grammes chlorure de sodium	3 grammes sulfate de magnésium (anhydre)
3 — chlorure de magnésium (anhydre) .	1,25 — sulfate de chaux (anhydre)

Dans le liquide, on immerge également des fragments de gypse enveloppés de toile, afin de maintenir constante la teneur du liquide en acide sulfurique (cette condition est, en effet, réalisée dans l'eau de mer).

L'action de l'eau de mer sur les matériaux hydrauliques est surtout de nature chimique, et consiste principalement dans la réaction des sulfates solubles de l'eau de mer sur la chaux libre du mortier, ou sur celle qui peut devenir libre au cours de la prise. Cette action se porte, non seulement sur la chaux libre, mais encore sur le ferrate de chaux, l'aluminate de chaux et le silicate de chaux, ou, du moins, sur ceux de ces composés qui renferment un excès de chaux.

Pour les mortiers poreux, l'action de l'eau de mer est plus rapide et peut être mise en évidence par les épreuves de traction. On opérera donc, de préférence, sur des briquettes renfermant 1 partie de ciment pour 5 parties de sable et dont la surface externe sera grande par rapport à la section de rupture.

L'action soi-disant nuisible des sels de magnésie doit être mise hors de cause. En fait, la magnésie ne joue, par elle-même, aucun rôle dans l'altération du mortier. Son action serait plutôt favorable, puisqu'elle se sépare sous forme d'hydrate qui, en remplissant les interstices libres, augmente la compacité et l'imperméabilité de l'ouvrage (colmatage). En part, c'est l'acide sulfurique du sulfate de magnésie qui agit défavorablement, et, à cet égard, tous les sulfates, sans exception, peuvent être considérés comme ayant une influence nuisible sur la résistance du mortier.

L'intérêt de ce travail eût été sans doute plus grand si j'en eusse reculé la publication jusqu'à complet achèvement de mes expériences. Mais mon âge avancé m'interdit les projets à longue échéance. Et, d'ailleurs, je n'ai pas cru devoir garder plus longtemps par devers moi les résultats de mes recherches, alors que l'on entreprend à l'heure actuelle, en Europe, des constructions sous-marines dont le prix atteint plusieurs centaines de millions. Je souhaiterais simplement que les savants ou les praticiens chargés de ces travaux répétassent eux-mêmes mes expériences afin d'en vérifier l'exactitude.

Dosage de la chaux dans les matières premières employées à la fabrication des ciments Portland.

Par **M. Fritz Kluge**.

(*Chemiker Zeitung*, 1896, nº 38).

Dans un grand nombre de fabriques de ciments, on a coutume de faire subir aux matières premières une cuisson préparatoire, de manière à augmenter leur plasticité. Après la cuisson, la chaux se trouve en partie à l'état libre et en partie à l'état combiné. Le dosage de cette chaux ne saurait donc être obtenu en déterminant simplement la proportion d'acide carbonique que renferme l'échantillon. On a, généralement, recours à une méthode indirecte : On précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque dans la solution chlorhydrique de l'échantillon ; la silice se précipite également dans ces conditions si l'on opère en solution assez concentrée. On obtient ainsi un précipité que l'on pèse après calcination. Le résultat est de 1 à 2 % plus faible que celui obtenu par la méthode exacte (évaporation à sec de la solution chlorhydrique, reprise par l'eau, etc.). Toutefois, comme cet écart est à peu près constant, si l'on opère toujours dans les mêmes conditions, la méthode est encore susceptible d'être appliquée avec succès pour les usages courants.

Le point faible de cette méthode est qu'elle exige une heure et demie à deux heures. Ce temps est encore beaucoup trop long, si l'on songe qu'au cours d'une fabrication il est nécessaire de dé-

terminer à chaque instant si un lot de matières premières est trop riche en chaux ou en alumine.

Je parviens aujourd'hui à faire ce genre d'analyse en vingt minutes au moyen d'une méthode volumétrique extrêmement simple. Comme liqueurs titrées, j'emploie de l'acide sulfurique et de la potasse caustique.

La solution sulfurique renferme 28 gr. 824 d'acide sulfurique SO^4H^2 par litre, de telle sorte que 20 centimètres cubes d'acide normal correspondent à 34 centimètres cubes de cette solution.

La solution de potasse caustique doit être rigoureusement exempte d'acide carbonique. Elle contient 32 gr. 94 d'hydrate de potasse par litre, de sorte que 20 centimètres cubes d'acide normal correspondent également à 34 centimètres cubes de cette solution.

Comme indicateur, j'emploie une solution de 1 partie de phénolphtaléine dans 200 parties d'alcool à 70°. J'ajoute vingt gouttes de cette dissolution à 100 centimètres cubes de la liqueur soumise au titrage.

On opère de la façon suivante : La substance doit être pulvérisée assez finement pour ne laisser que 15 % de résidu au tamis de cinq mille mailles par centimètre carré. On pèse 2 grammes de l'échantillon que l'on place dans un creuset de platine taré. On calcine pendant dix minutes à la plus haute température que peut fournir le chalumeau ; puis on place le creuset dans un exsiccateur et on le pèse après refroidissement. Dans ces conditions, la totalité du carbonate de chaux est transformé en chaux vive. On place alors 50 centimètres cubes d'eau distillée dans un bécherglas de 10 centimètres de haut et 8 centimètres de large que l'on chauffe sur une plaque d'amiante disposée au-dessus d'un bec Bunsen. Dès que l'eau entre en ébullition, on y fait écouler le contenu du creuset et l'on prolonge l'ébullition pendant une minute. On ajoute alors 40 centimètres cubes de la solution titrée d'acide sulfurique et l'on fait encore bouillir pendant une minute. On rince le creuset avec un peu d'eau distillée en frottant les parois avec un agitateur muni à son extrémité d'une bague de caoutchouc, et l'on ajoute l'eau de lavage à la liqueur du bécherglas. On ajoute alors vingt gouttes de phénolphtaléine et l'on titre à la potasse caustique jusqu'à ce que la teinte rose apparaisse. On peut ainsi déterminer le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique employés à la saturation des bases contenues dans l'échantillon. En réalité, la substance peut contenir, outre la chaux, des proportions variables de magnésie, de potasse, de soude, etc ; en sorte que le résultat obtenu ne saurait fournir par lui seul une indication précise sur la teneur en chaux. Mais les matières premières employées à la fabrication des ciments présentent toujours une composition sensiblement constante, et si l'on a eu soin de déterminer cette composition un certain nombre de fois, on pourra calculer aisément le rapport qui existe entre le résultat exact et celui fourni par le titrage. Ce dernier deviendra donc un simple coefficient, et la teneur exacte en chaux sera donnée par un tableau dressé une fois pour toutes à cet usage.

Prenons, par exemple, une substance contenant environ 1,75 % d'alcalis. Pour une prise d'échantillon de 2 grammes, les résultats du titrage (en centimètres cubes d'acide sulfurique), correspondront aux teneurs suivantes en chaux :

54 cc. SO^4H^2	= 62 % CaO	59 cc. SO^4H^2	= 64,5 % CaO
55 —	= 62,5 —	60 —	= 65 —
56 —	= 63 —	61 —	= 65,5 —
57 —	= 63,5 —	62 —	= 66 —
58 —	= 64 —	63 —	= 66,5 —

Dans ces limites (62 à 66 % de chaux), 2 centimètres cubes d'acide sulfurique correspondent à 1 % de chaux.

Encore une fois, cette méthode ne saurait être considérée comme précise. Mais, le long usage que j'en ai fait me permet d'affirmer qu'elle fournit des résultats suffisamment approchés pour les besoins de la fabrication.

Action de l'eau sur les ciments.

Par **M. A. Stutzer**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1896, n° 11.)

J'ai eu récemment l'occasion d'étudier l'action de l'eau sur un béton de ciment Portland. Le réservoir d'alimentation de la ville de S*** sur le Rhin avait été construit il y a dix-neuf ans, et ses parois avaient été bétonées.

Les parois de ce réservoir se trouvaient recouvertes d'une boue brunâtre dont l'épaisseur augmentait avec la profondeur de l'eau. Sur le fond même du bassin les pierres étaient en partie disjointes et la couche de ciment avait disparu.

Le bourgmestre fit analyser en même temps l'eau du réservoir et le béton. L'eau était très pure. Elle donnait, par litre, 0 gr. 205 de résidu sec, composé en majeure partie de carbonate de chaux.

Des échantillons de ciment non altérés furent prélevés sur les parois, au-dessus du niveau de l'eau. Ils présentaient une composition normale et contenaient de la chaux et de l'oxyde de fer dans le rapport de 10 à 1. Quant au ciment altéré, sa réaction était nettement alcaline.

La boue qui recouvrait le béton fut analysée. A l'état sec, elle contenait :

Chaux	8 %
Peroxyde de fer.	10 —
Alumine.	25 —

Sa réaction était neutre.

Il suffit d'examiner cette composition pour voir que le ciment avait subi une altération profonde. La chaux avait presque entièrement disparu pour faire place à des quantités correspondantes d'alumine et de peroxyde de fer.

Peu de temps après, dans une autre ville de la même région, on observa que les parois du bassin d'alimentation (construit depuis huit ans) étaient littéralement ramollies. Comme il était impossible de vider complètement le réservoir, je recueillis, à peu de distance au-dessous du niveau de l'eau, une boue blanchâtre qui recouvrait les parois. Cette boue contenait :

Chaux.	14 %
Peroxyde de fer	9 —

Bien que l'altération fût moins profonde que dans le cas précédent, il est clair qu'une partie de la chaux était encore entrée en dissolution. L'analyse de l'eau montra qu'elle était parfaitement potable, et que son résidu sec était presque exclusivement formé de carbonate de chaux.

D'après mon hypothèse, l'action dissolvante de l'eau vis-à-vis du ciment est attribuable, non pas aux matières minérales plus ou moins complexes qu'elle tient en solution, mais à l'acide carbonique dissous qu'elle renferme toujours. La plupart des eaux d'alimentation, dans la vallée du Rhin, sont très riches en acide carbonique. D'ailleurs, les sources d'eaux gazeuses (carboniques), abondent dans cette région. Cet acide carbonique dissout donc la chaux à l'état de bicarbonate. Quant au fait que l'altération est plus grande vers le fond du réservoir qu'à la surface, il s'explique aisément par la pression de l'eau. Plus la colonne liquide est élevée, plus la pénétration du ciment est grande, et plus grande aussi est l'action de l'acide carbonique qu'elle tient à l'état dissous.

D'après W. Michaelis, le ciment Portland, au point de vue physique, doit être considéré comme bien supérieur aux ciments romains et aux chaux hydrauliques, parce qu'il acquiert, par cuisson au rouge blanc, une compacité très grande. Au point de vue chimique, le ciment romain est, au contraire, bien inférieur aux autres matériaux hydrauliques, parce que la prise laisse encore en liberté une forte proportion de chaux susceptible d'entrer en combinaison avec d'autres substances appropriées. En d'autres termes, cette chaux libre tend à se saturer.

Dans l'eau de mer, elle est soumise à l'action des sulfates solubles qui la transforment en gypse hydraté, c'est-à-dire en une matière beaucoup plus volumineuse que la chaux primitive ; en sorte que l'augmentation de volume conduit inévitablement à des soufflures ou des déchirures dans les partiesles plus exposées de l'ouvrage.

L'action dissolvante de l'eau de mer se porte d'abord sur la chaux libre, puis sur la chaux du ferrate de calcium, puis sur celle de l'aluminate, et enfin sur celle du silicate. Michaelis conseille donc de corriger le ciment Portland par des additions siliceuses et alumineuses, et il propose, en particulier, l'emploi de tuf dans la proportion de 125 parties pour 100 parties de ciment. Dans ces conditions, la chaux libre du ciment (ou celle qui pourrait le devenir par la prise), se trouve neutralisée, et l'ouvrage résiste bien à l'eau de mer.

Dans l'eau douce, les choses se passent différemment. Ici, la chaux libre ne peut que se dissoudre, ou bien être transformée en carbonate. Or, à mesure que l'eau dissout de la chaux libre, elle devient de moins en moins active sur la chaux combinée à la silice ou à l'alumine. Sans doute, le mortier devient ainsi plus poreux ; mais la chaux ne se dissout jamais en totalité. Michaelis recommande donc, pour les ciments employés à la construction des réservoirs d'alimentation, l'adjonction de substances riches en silice hydraulique. Il est évident que, dans ces conditions, l'action de l'acide carbonique dissous sera nulle, ou du moins extrêmement faible, puisque la chaux sera saturée.

Je ferai remarquer que, dans les deux exemples cités plus haut, l'eau était peu carbonatée. On voit donc l'importance que prennent les observations de Michaelis lorsqu'il s'agit d'eaux chargées en acide carbonique.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 mai. — Classification nouvelle des Phanérogames, fondée sur l'ovule et la graine. Note de M. Ph. Van Tieghem.

— Recherches sur la composition des blés et leur analyse. Note de M. Aimé Girard.

Dans cette note, l'auteur a surtout en vue la composition et l'analyse des bas produits et issues à 30 % de refus. Ces produits contiennent une quantité relativement assez forte de matières amylacées, hydrocarbonées, grasses et azotées qui les rendent très utiles au point de vue de l'alimentation du bétail. Pour analyser ces déchets de mouture, il convient d'en séparer convenablement l'amidon et le gluten qu'ils contiennent encore. A cet effet, on les délaie dans de l'eau glacée de manière à bien détacher la matière amylacée et le gluten ; l'opération doit durer vingt heures. Ensuite, on passe au tamis n° 80, et l'eau laiteuse qui passe est laissée en repos pendant vingt-quatre heures dans de l'eau glacée. On peut, si on le juge nécessaire, séparer le gluten qui a été isolé avec l'amidon, en suivant la méthode ordinaire. Le dosage des matières grasses se fait en traitant les issus par la benzine cristallisable, après les avoir humectées avec de l'HCl à 5 % et séchées de façon à transformer les matières cellulosiques en hydrocellulose facile à rendre pulvérulente. Quant au résidu insoluble que l'on considérait jusqu'à présent comme de la cellulose pure, et qui en réalité est un mélange de différents hydrates de carbone, on le traite par la méthode indiquée en 1853 par Poggiale et qui consiste à soumettre ce résidu à l'action des diastases qui permettent d'enlever toutes les matières saccharifiables et d'obtenir la cellulose pure.

Par la méthode résumée ci-dessus, on arrive donc à déterminer la proportion des différentes substances qui entrent dans la composition des issues et présentent un certain intérêt comme matière alimentaire pour le bétail.

— Sur la signification morphologique des os en chevron des vertèbres caudales. Note de M. Sabatier.

Ces os en chevron sont des interépineux de la région caudale de la colonne vertébrale.

— Présentation du sixième volume des : « Annales de l'observatoire de Nice ». Note de M. H. Faye.

— M. Darboux présente le compte-rendu de l'inauguration du monument de M. Lobatschevsky à Kazan, et l'éloge historique du savant russe, prononcé par M. A. Vassilief.

Commissions des prix pour 1897.

Grand Prix des sciences Physiques. — MM. Gaudry, Fouqué, Milne-Edwards, de Lacaze-Duthiers, Bonnier.

Prix Bordin. — MM. Milne-Edwards, Van Tieghem, Grandidier, Fouqué, Cornu.

Prix Damoiseau. — MM. Callandreau, Faye, Lœwy, Wolf, Radau.

Prix Fourneyron. — MM. Sarreau, M. Lévy, Léauté, Boussinesq, Sebert.

Prix Pourat. — MM. Bouchard, Marey, d'Arsonval, Chauveau, Guyon.

Prix Gay. — MM. Bornet, Van Tieghem, Bonnier, Guignard, Chatin.

— Sur la loi des variations de latitude. Note de M. Gonessiat.

M. Le Secrétaire perpétuel présente un ouvrage de M. Hinrichs intitulé : « Introduction to general Chemistry ».

— Sur le problème de Dirichlet. Note de M. Zaremba.

— Sur la précision comparée de divers modes de répérage de la verticale dans les observations astronomiques, géodésiques ou topographiques. Note de M. Ch. Lallemand.

— Propriété nouvelle des rayons X qui décèle leur complexité. Note de M. Deslandes.

Il résulte de ces recherches que « lorsqu'un rayon cathodique est dévié par un corps voisin, le plus souvent, il se divise en même temps en plusieurs rayons distincts qui sont inégalement déviés. Les seconds rayons, qui étaient réunis dans le rayon primitif, se trouvent ainsi séparés ».

— Sur la polarisation partielle des radiations émises par quelques sources lumineuses sous l'influence du champ magnétique. Note de MM. Egoroff et Géorgiewsky.

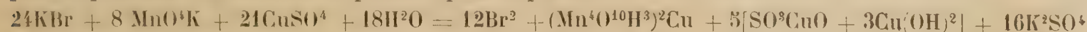
— Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente. Note de M. Bach.

Parmi les hypothèses énoncées pour expliquer la transformation de l'oxygène passif du sang en oxygène actif, celle de Hope-Seyler est la plus accréditée. Suivant ce savant, la molécule d'oxygène passif est dédoublée par l'hydrogène qui en fixe un atome, tandis que l'autre atome est mis en liberté et devient capable de produire des oxydations plus énergiques. M. Bach démontre que cette théorie est dénuée de fondement. En faisant passer un courant d'air pur dans une éprouvette bien refroidie et contenant 15 centimètres cubes d'eau acidulée et une lame de palladium hydrogéné, il a pu oxyder, après avoir retiré la lame de palladium 1 cc. d'une solution d'indigo a 0,1 % en un temps variable. Pour obtenir le même résultat avec de l'eau oxygénée, il fallait employer des solutions contenant 0,675 gramme à 0,3275 gramme H^2O^2 par litre. Cependant, en dosant par le permanganate l'oxygène actif dans le produit d'oxydation de l'hydrogène, l'auteur n'a trouvé que 0,012 gramme à 0,018 gramme H^2O^2 par litre. Ces expériences montrent que la théorie de Hope-Seyler est nullement fondée et que le produit d'oxydation de l'hydrogène renfermait un oxydant plus énergique que H^2O^2, mais accusant par le permanganate la même quantité d'oxygène actif. Cet oxydant est probablement un tétroxyde H^2O^4 qui, en se décomposant en $H^2O + O^2 + O$, agirait sur le permanganate comme H^2O^2. M. Bach admet donc que la transformation de l'oxygène passif en oxygène actif peut s'effectuer par l'intermédiaire des peroxydes qui prennent naissance dans l'oxydation des substances facilement oxydables. Par peroxydes, il entend des

composés oxygénés, fonctionnant comme l'eau oxygénée et caractérisés par la présence d'au moins un groupe O-O dont les deux valences libres sont saturées par des radicaux électro-positifs ou électro-négatifs, monovalents ou bivalents.

— Action du permanganate de potassium sur le bromure de cuivre. Note de MM. Baubigny et Rivals.

Les bromures alcalins perdent tout leur brome si on les traite par le permanganate de potasse en présence du sulfate de cuivre et si on évapore à siccité à la température ordinaire. Le résidu de l'opération contient du bioxyde de manganèse, de l'oxyde de cuivre, de l'acide sulfurique ainsi que de l'eau en petites quantités : La réaction se passe d'après l'équation



$$24KBr + 8\,MnO^4K + 21CuSO^4 + 18H^2O = 12Br^2 + (Mn^4O^{10}H^3)^2Cu + 5[SO^3CuO + 3Cu(OH)^2] + 16K^2SO^4$$

Le composé $(Mn^4O^{10}H^3)^2Cu$ est analogue au sel de potassium qui se forme toujours quand on oxyde les matières organiques par le permanganate en liqueur neutre. Si on opérait sur $CuBr^2$ pur, on ne pourrait chasser tout le brome, car il se formerait un oxybromure insolubre $CuBr^23Cu(OH)^2$ plus difficilement attaquable par le permanganate.

— Sur la constitution des alliages métalliques. Note de M. Charpy.

Les recherches les plus récentes sur les alliages métalliques conduisent à les regarder comme formés par le mélange mécanique de différents corps cristallisés, métaux purs ou composés définis de ces métaux. L'examen microscopique d'un grand nombre d'alliages a fourni à l'auteur les indications suivantes :

1° *Alliages eutectiques*. — Les alliages eutectiques, c'est-à-dire à point de fusion minimum, sont formés par un mélange de deux métaux constituants, juxtaposés sous forme de lamelles cristallines excessivement ténues, ce qui explique l'apparence homogène de ces alliages.

2° *Composés définis*. — L'existence de certains de ces composés (par exemple Cu^3Sn et Cu^2Sb) semble démontrée nettement. Le premier apparait au microscope, dans les alliages contenant plus de 5 % de cuivre, sous forme de cristaux blancs, très durs, formant des étoiles à six branches dont la proportion, augmente avec la teneur en cuivre. Le second se présente sous forme de cristallites dures, nettement colorées en violet.

Cette étude conduit à distinguer dans les alliages binaires deux types normaux. Le premier présente des cristaux d'un corps pur (métal simple ou composé défini de deux métaux) englobé dans un deuxième constituant qui est, en général, un mélange eutectique formé lui-même par la juxtaposition de deux éléments très divisés dont l'un est celui qui forme les cristaux. Le second est celui des mélanges isomorphes, formés, quelle que soit leur composition, d'une seule espèce de cristaux occupant toute la masse ; en général la composition et les propriétés varient d'une façon continue à l'intérieur de chaque cristal.

— Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. Note de MM. Albert Lévy et Marboutin.

La méthode appliquée à l'Observatoire de Montsouris pour le dosage de l'oxygène dissous dans les eaux, consiste à peroxyder partiellement, à l'aide de l'oxygène dissous dans l'eau,un excès de protoxyde de fer et à compléter l'oxydation par du permanganate de potasse titré. Cette méthode présente quelques difficultés lorsqu'on veut l'appliquer à l'analyse des eaux très chlorurées. des eaux de mer par exemple. Dans ce cas, au moment où l'on verse le permanganate, on constate un dégagement de chlore, qui conduit à une lecture trop élevée. Pour arriver à des résultats exacts, il suffit de remplacer le permanganate par le bichromate de potasse et de déceler la fin de l'opération par le procédé de la touche, au moyen de ferricyanure de potassium.

Quand les eaux, comme celles de la mer, sont très magnésiennes, au moment où, en suivant le procédé indiqué par les auteurs, on alcalinise la liqueur par de la potasse, on voit la magnésie se précipiter sous forme de cylindres plus ou moins allongés affectant l'apparence de grains de riz. Ce précipité ne gène nullement l'opération. On se contente de retourner plusieurs fois la pipette qui renferme le liquide, bout pour bout, afin de disséminer le précipité dans la masse liquide.

— Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques. Note de M. Tombek.

Le chlorure de zinc se combine à l'aniline et donne le composé $(C^6H^5AzH^2)^2ZnCl^2$. Le chlorure de cadmium donne un dérivé analogue ; les bromures et ïodures donnent des composés semblables ; les combinaisons ïodées ne contiennent qu'une molécule de la base organique.

— Sur une combinaison du chlorure d'argent et de la monométhylamine. Note de M. Jarry.

Le chlorure d'argent se combine à la monométhylamine liquide et aqueuse. La solution est sirupeuse.

— Sur la recherche du jaune de naphtol S et des colorants analogues dans les vins blancs et les liqueurs. Note de MM. Alberto d'Aguiar et Wenceslau da Silva.

Il suffit d'agiter le vin acidulé par l'acide sulfurique, avec de l'alcool amylique ; on lave l'alcool amylique avec de l'ammoniaque et on le laisse en repos, jusqu'à ce qu'il devienne limpide. On décante, et évapore après lavage à l'eau acidulée. Après repos en présence d'un brin de soie avec quelques gouttes d'ammoniaque, la soie se cobre. Le reste de la solution est soumis à l'action des réactifs.

— Le cycle évolutif des coccidies chez les Arthropodes. Note de M. Léger.

— Les origines des nerfs vaso-dilatateurs ; leurs centres trophiques. Note de M. Morat.

— Sur les plis parallèles qui forment le massif du Mont-Blanc. Note de M. Vallot.

— Sur la Tectonique de la chaîne Nivollet-Revard. Note de MM. Révil et Vivien.

— Sur la détermination de la composition immédiate du gluten dans les farines. Note de M. Fleurent.

Nous avons rendu compte du procédé de M. Fleurent à propos d'une précédente communication. C'est la même méthode qu'il indique dans la présente note.

— Recherches sur l'action biologique des rayons X. Note de MM. Sabrazès et Rivière.

— M. L. Fabre adresse un mémoire ayant pour titre : « Les postulats de la Géométrie démontrés.

— MM. Roos et Chabert adressent une note intitulée. « Influence de la température des fermentations sur la teneur en azote du vin.

Séance du 10 mai. — M. le Président annonce la mort de M. Des Cloizeaux qui faisait partie de l'Académie des Sciences depuis 1869. Né le 17 octobre 1817 M. Des Cloizeaux fit des voyages en Islande, dans les pays scandinaves et en Russie ; il était surtout connu par ses travaux sur la cristallographie et les propriétés optiques des minéraux. Il sera aussi difficilement remplacé à l'Institut qu'il l'a été au Muséum. En même temps, M. le Président fait part de la perte que l'Institut a faite en la personne du duc d'Aumale.

— Explication de quelques expériences de M. Lebon. Note de M. Becquerel.

Les phénomènes que M. Lebon s'était empressé d'attribuer à une prétendue lumière noire, de nature inconnue, sont simplement des effets produits par les rayons rouges ou infra-rouges, dont les propriétés principales sont bien connues depuis plus de cinquante ans.

— Sur les dissolutions d'acétylène et sur leurs propriétés explosives. Note de MM. Berthelot et Vieille.

Le volume d'acétylène dissous croît à peu près proportionnellement à la pression. Les tensions observées sont attribuables presque en totalité à l'acétylène. Quant à la faculté de détoner, on peut tirer les conclusions suivantes des expériences faites sur des réservoirs de dimensions analogues à celles qui pourraient être employées dans la pratique :

1°) Les récipients commerciaux (timbrés à 250 atmosphères) peuvent supporter, aux températures ambiantes de 10° à 15°, les pressions qui résultent d'une inflammation interne fortuite de l'atmosphère gazeuse surmontant des dissolutions d'acétone saturées d'acétylène sous des pressions initiales de 6 kilogrammes à 8 kilogrammes. Ce résultat s'explique, la pression développée n'ayant pas dépassée 155 kilogrammes dans les expériences exécutées sous une pression initiale inférieure à 10 kilogrammes, et la bouteille de fer employée ayant été essayée sous une pression presque double. Mais cette sécurité relative cesserait si la pression initiale surpassait notablement 10 kilogrammes. En effet, avec une pression de 20 kilogrammes, l'inflammation provoquée au sein de l'atmosphère gazeuse a été susceptible de développer une pression de 568 kilogrammes, double de celle à laquelle la bouteille a été essayée. Enfin, quand l'inflammation a été provoquée au sein du liquide même, la pression s'est élevée à 5100 kilogrammes. Il est évident que dans ces conditions aucun récipient industriel n'est susceptible de résister.

Ce n'est pas tout : au point de vue du risque d'explosion, même avec une pression initiale de 6 kilogrammes à 8 kilogrammes, il importe de tenir compte de l'influence qu'exerce la température sur les tensions d'acétylène correspondant à une dissolution donnée. En effet, un récipient ayant été rempli d'acétone saturée d'acétylène, sous une pression initiale de 6 kg 74 à la température de 14°, si ce récipient vient à être porté ensuite à 35°, il subit une pression de 10 kg. 55 ; et cette pression s'élève à 14 kilogrammes vers 50° ; à 20 kilogrammes vers 74°5. Un récipient inexplosible par inflammation à la température, de 14° peut donc le devenir, s'il vient à être porté à des températures supérieures, à 35° par un échauffement dû soit à la chaleur solaire, soit au voisinage de sources de chaleur industrielles. Cette possibilité doit être signalée d'autant plus que toute élévation de température accroît, et même fort vite, l'aptitude à la décomposition des matières explosives en général ; la limite de 10 kilogrammes qui suffit à 15° deviendrait certainement dangereuse à une température notablement plus élevée.

En somme, l'acétylène dissous dans l'acétone présente moins de danger d'explosion que l'acétylène gazeux. Cependant, même avec ces conditions favorables la portion gazeuse qui surmonte la dissolution conserve ses propriétés explosives et possèdela faculté de développer par là des pressions voisines du décuple de la pression initiale. Enfin, si la pression initiale de dissolution atteint 20 kilogrammes (et sans doutedéjà au-dessous de cette limite), on est exposé à réaliser, en cas d'inflammation interne les conditions d'une explosion totale de l'acétylène, avec développement d'une pression de plusieurs milliers d'atmosphères et rupture des récipients métalliques. Ce risque existe également si le récipient, même rempli sous une pression initiale de 10 kilogrammes, à la température ordinaire, vient à subir l'influence d'une température notablement plus élevée. Il sera essentiel de tenir compte de ces diverses circonstances dans les applications industrielles des dissolutions d'acétylène au sein de l'acétone ou d'autres liquides. (Quoiqu'il en soit on peut dire que l'acétylène est un gaz excessivement dangereux qui ne doit être manié qu'avec la plus extrême prudence).

— Remarque sur la décomposition explosive des dissolutions d'acétylène. Note de MM. Berthelot et Vieille.

Le calcul, effectué pour l'hypothèse d'une décomposition simultanée de l'acétone, c'est-à-dire du dissolvant en ses éléments et acide carbonique, conduit à une température voisine de 400° ; or, si l'on suppose que l'acétylène dissous soit décomposé en ses éléments, on trouve, la chaleur de vaporisation de l'acétone déduite, que le mélange d'acétone (supposé inaltéré) de carbone et d'hydrogène ($C^2 + H^2$) atteindrait au plus une température de 730°. Or cette température est insuffisante pour résoudre l'acétylène en ses éléments. Il résulte de ce fait et du précédent l'impossibilité d'une semblable décomposition lorsqu'on opère avec les proportions relatives d'acétylène et d'acétone répondant à une pression de 20 kilogrammes. Un calcul semblable indiquerait 1300°, à volume constant, ce chiffre répondant à la décomposition de l'acétylène seul. Or, on atteint ici la température de décomposition effective de l'acétylène ; c'est-à-dire que la dose d'acétylène mise en jeu est capable de produire les effets observés, en raison de la chaleur qu'elle dégage en se décomposant. Ce n'est pas tout : si l'on calcule les effets produits par la combustion simultanée de l'acétone qui a lieu suivant l'équation :



$$2C^3H^6O = 3C + CO^2 + 12H.$$

on trouve pour les deux 919 cal. et pour la température développée 1160°. Ces valeurs montrent que dans des conditions de haute pression initiale, la présence de l'acétone, au lieu d'atténuer le phénomène, risque au contraire d'en augmenter l'intensité ; et malgré l'absorption de chaleur qu'elle entraîne, elle doublerait à peu près la pression due à la décomposition isolée de l'acétylène.

— Sur quelques conditions de propagation de la décomposition de l'acétylène pur. Note de MM. Berthelot et Vieille.

Il n'est pas possible, lorsque l'on enflamme de l'acétylène dans des récipients larges, pour un mode d'excitation déterminé, de définir une pression critique absolument fixe, au-dessous de laquelle la propagation serait impossible ; tandis qu'immédiatement au-dessus la propagation serait certaine. Le passage se fait progressivement suivant une échelle de pressions auxquelles correspondent des probabilités croissantes d'explosion. Si l'on opère dans des tubes métalliques, on n'obtient que des résultats négatifs pour des surpressions trois fois plus élevées que celles qui avaient permis d'observer la propagation dans des capacités de même ordre, dont la largeur était considérable.

— Sur l'emploi de l'espace à quatre dimensions dans l'étude des surfaces algébriques admettant plusieurs séries de coniques. Note de M. Cosserat.

— Sur une formule d'analyse relative à certaines intégrales de fonctions elliptiques par rapport à leur module. Note de M. De Salvert.

— Sur la solubilité des liquides. Note de M. Aignan.

— Sur la résonnance multiple. Note de M. Décombe.

— Sur la variation diurne de la direction du vent. Note de M. A. Angot.

— Sels basiques de cadmium. Note de M. Tassilly.

L'action des oxydes métalliques sur les sels haloïdes correspondants a fourni deux nouveaux composés du cadmium, un oxybromure et un oxyiodure. Ces corps ont été obtenus en chauffant à 200°, en tube scellé, une solution concentrée de bromure ou d'iodure de cadmium en présence d'oxyde de cadmium. Les rendements sont extrêmement faibles. La formule générale de ces sels est $CdR^2CdO, 3H^2O$. Ces nouveaux sels basiques sont cristallisés et agissent sur la lumière polarisée. En versant avec précaution la quantité exacte d'ammoniaque, en solution étendue (solution à 22° étendue de son volume d'eau) dans une solution à 1/10 de sel haloïde de cadmium, on obtient des sels basiques semblables à ceux obtenus par M. Habermann et représentés par la formule CdR^2CdO, H^2O. Les sels basiques obtenus par précipitation sont décomposables par l'eau.

— Recherches sur le sulfure de strontium et méthode pour l'obtenir très phosphorescent. Note de M. José Rodriguez Mourelo.

On peut obtenir un sulfure de strontium, doué d'une phosphorescence magnifique, d'un vert bleu, et si intense, qu'après moins d'une seconde d'insolation elle est déjà perceptible dans l'ombre par la méthode suivante. On prend 285 grammes de carbonate de strontium commercial impur, 62 grammes de fleur de soufre, 4 grammes de carbonate de soude cristallisé, 2 gr. 5 de chlorure de sodium et 0 gr. 40 de sous-nitrate de bismuth. On réduit en poudre très fine le mélange, on le met dans un creuset de terre en l'y comprimant et le recouvrant d'une couche d'amidon en poudre grossière ; cette couche ne dépasse pas 2 centimètres cubes. Le creuset placé dans un four est chauffé au rouge vif, par un feu de coke, durant cinq heures, et ensuite on le laisse refroidir lentement pendant dix à douze heures, après quoi on retire du creuset un aggloméral presque blanc granulé et friable, doué d'un puissant pouvoir phosphorescent, que la moindre lumière suffit à provoquer. Par la pulvérisation ce sulfure perd sa propriété phosphorescente qu'on peut lui rendre en le chauffant 4 ou 5 heures avec de l'amidon et la température du rouge très vif.

— Étude thermique des acétylènes mono et disodé. Note de M. Matignon.

La chaleur de formation de l'acétylène monosodé, à partir de ses éléments, est égale à 29 cal. 2, celle de l'acétylène disodé est 8 cal. 8.

— Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire. Note de M. Prunier.

Dans la préparation de l'éther ordinaire il se produit des dérivés sulfonés autres que l'acide sulfovinique. Pour mettre en évidence les acides sulfoniques et les dérivés sulfonés en présence de l'acide sulfurique et des éthers mono et diéthyl-sulfuriques, on commence par éliminer l'acide sulfureux, s'il en existe à l'état libre, par ébullition en liqueur acide aqueuse, et l'on prolonge l'ébullition de manière à décomposer l'acide sulfonique et l'éther sulfurique neutre, puis on sature par l'eau de baryte. La liqueur contient les dérivés sulfonés que l'on attaque après évaporation à sec par le permanganate et l'acide nitrique qui oxydent les dérivés sulfonés dont le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryte.

— Action de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine. Diphénylglyoxazol et ses dérivés. Note de M. Causse.

Par l'action du chloral sur la phénylhydrazine on obtient un composé qui se détruit rapidement, perd de l'halogène partiellement ou en totalité. Le départ du chloral rappelle la décomposition subie par l'hydrate de chloral en présence des phénols polyvalents et en particulier de la résorcine qui donne l'acétal glyoxylique. M. Causse envisage les composés obtenus comme dérivés d'un noyau spécial, le diphénylglyoxazol résultant de l'union de deux molécules de phénylhydrazine avec une molécule d'aldéhyde glyoxylique.

Trichloréthylidène diphénylhydrazine. — Pour préparer ce corps on ajoute 10 grammes de chloral dissous dans à 100 centimètres cubes d'eau distillée à une solution refroidie de 20 grammes de phényl hydrazine dans un litre de solution de chlorure d'ammonium à 1/5, le mélange de ces deux derniers corps ayant été au préalable porté à l'ébullition pour transformer la phénylhydrazine en chlorhydrate. Le produit de la réaction lavé et séché, de blanc qu'il était devient jaune avec production de HCl et donne une masse amorphe composée de dérivés chlorés et hydroxylés.

On prépare le chlorodiphénylglyoxazol par l'action de l'hydrate de chloral sur le phosphate de phénylhydrazine en solution hydroglycérique. Le composé obtenu est cristallin, d'un rouge intense ; il abandonne facilement son chlore par l'action des alcalis ou de l'anhydride acétique. Il est insoluble dans l'eau froide ou chaude, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le dérivé hydroxylé du diphénylglyoxazol s'obtient en faisant réagir le chloral hydraté sur la solution hyposulfitique de phénylhydrazine. L'hydroxydiphénylglyoxazol fond à 146°, il se présente sous

forme d'une poudre cristalline de couleur orangée. L'auteur a encore préparé l'antimonite de diphénylglyoxazol au moyen de l'hydrate de chloral et du tartrate double de phénylhydrazine et d'antimoine. L'eau de baryte alcoolisée réagit sur le chlore de l'hydroxydiphénylglyoxazol en donnant un dérivé barytique jaune orangé insoluble dans tous les dissolvants.

— Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. Note de M. Bertrand.

Il résulte de cette note que le manganèse active énergiquement l'action oxydante de la laccase et ne saurait être remplacé dans ce rôle par aucun autre métal, même le fer.

— Sur la forme des étangs de la côte orientale de la Corse. Note de M. Roule.

— Sur une maladie des orchidées produite par le *Glœosporium macropus*. Note de M. Mangin.

— Sur le mode de formation des dunes primaires de Gascogne. Note de M Durègne.

— Sur l'allure générale de la dénudation glaciaire. Note de M. Stanislas Meunier.

— Expériences montrant que le foie détruit l'hémoglobine dissoute et qu'il en garde le fer. Note de M. Lapicque.

Après avoir injecté de l'hémoglobine dissoute dans le torrent de la circulation l'auteur aurait trouvé dans le foie bien privé d'hémoglobine par irrigation à l'eau salée, une quantité de fer très supérieure à celle contenue normalement dans cet organe. Depuis longtemps on sait que le foie décompose l'hémoglobine pour donner des pigments biliaires. Tarchinoff a même établi que l'hémoglobine injectée subissait la même transformation et par conséquent que cette dernière cédait son fer au foie. Quant au dosage du fer, rien ne prouve que les résultats trouvés soient exacts, et cela pour plusieurs raisons : d'abord parce que le foie peut contenir une quantité plus ou moins grande d'eau, ce qui augmente son poids et diminue la proportion de matières solides. Ordtmann a trouvé de très grandes différences entre les quantités d'eau, de matières organiques et inorganiques contenues dans le foie d'un jeune chien et dans celui d'un vieux chien. Dans le premier cas il y avait 79,275 % d'eau, 19.829 de matières organiques et 0,896 de matières organiques ; dans le second 63,276 d'eau, 35,985 de substances organiques et 0,739 de sels. Ces analyses prouvent que, pour établir un rapport exact entre les quantités de fer trouvées, il ne suffit pas de doser cet élément sur une portion quelconque, mais faire une détermination de tous les éléments. En outre, les analyses du même chimiste indiquent 0,303 % d'oxyde de fer dans le foie pesant 1495 grammes d'un homme de 58 ans. Ce chiffre est bien proche de 0,34, 0,30, 0.32 quantités trouvées par M. Lapicque après injection d'hémoglobine ; de plus, en comparant les analyses faites sur le foie pesant 1470 grammes d'un homme de même âge que le précédent il a trouvé : eau 62,595, matières organiques 36,340, matières inorganiques 1,066, tandis que le foie précité contenait 74,031 d'eau, 24,866 de matières inorganiques et 1,103 de matières organiques. On voit donc combien varient d'un individu à un autre les différents éléments du foie. Il s'agirait encore de savoir si le foie a été bien exactement lavé, s'il ne contenait plus du tout d'hémoglobine. Des recherches de ce genre ne demandent pas de l'à peu près et exigent une grande expérience chimique et une profonde habilité. Du reste, le foie contient un albuminoïde ferrugineux, ainsi que nous avons pu le constater sur un foie de porc analysé immédiatement après la mort de l'animal et lavé jusqu'à disparition complète de l'hémoglobine. Cet albuminoïde existait en très petites quantités.

— Pluralité des principes morbifiques engendrés par un microbe pathogène. Note de M. Charrin.

Il est certain que les agents microbiens n'engendrent pas qu'une seule substance quand ils produisent la décomposition des corps sur lesquels ils agissent. Le dédoublement d'une substance, surtout quand cette substance présente une composition aussi complexe que l'albumine ou ses dérivés, donne naissance à une multiplicité de produits, tels qu'amines diverses, pour ne citer que les mieux étudiés. Non seulement les bacilles produisent des dédoublements multiples, mais les levures elles-mêmes se comportent de même. Est-ce que la levure de bière ne donne pas plusieurs composés par son action sur le glucose : acide carbonique, alcool, glycérine, acide succinique ? Les ferments amorphes n'ont-ils pas un effet semblable ; est-ce que l'émulsine ne dédouble pas l'amygdaline en aldéhyde benzoïque, acide cyanhydrique et glucose ? Deux de ces composés, surtout l'acide cyanhydrique, sont toxiques. La myrosine ne scinde-t-elle pas le myronate de potasse en sulfocyanure d'allyle, sulfate acide de potasse et glucose ? En conséquence, le fait signalé par M. Charrin est connu et n'a rien qui puisse étonner.

— Sur l'orge. Note de M. Balland.

Les analyses pratiquées sur une centaine d'échantillons de différentes récoltes ont donné les résultats suivants :

	Eau p. 100	Matières azotées	Matières grasses amylacées	Matières sucrées et amylacées	Cellulose	Cendres	Poids moyen p. 100 grains
Au minimum	9,20	7,98	1,28	66,70	2,96	1,66	3 gr. 12
Au maximum	15,60	13.27	2,20	72,58	6,16	2,82	4 gr. 72

— Sur la dialyse des humates alcalins. Note de M. Dumont.

D'après cette note, les humates solubles seraient dialysables, surtout si l'on a soin de diminuer la pression à l'intérieur du dialyseur.

— M. Bouffard rappelle à l'Académie ses observations sur quelques propriétés de l'oxydase des vins.

— M. Antonio José da Cruz Magalhaes adresse une note ayant pour titre « Recherche du caramel, Confusion possible avec les couleurs dérivées de la houille ».

Séance du 17 mai. — Sur l'Atlas photographique de la Lune publié par l'observatoire de Paris. Note de MM. Lœwy et Puiseux.

— Signification du l'existence et de la symétrie des appendices dans la mesure de la gradation des espèces végétales, Note de M. Ad. Chatin.

— Quatrième note sur les applications de la radioscopie au diagnostic des maladies du thorax. Note de M. Bouchard.

— Démonstration par les rayons de Röntgen de la régénération osseuse chez l'homme à la suite des opérations chirurgicales, Note de M. Ollier.

— M. Klein est nommé membre correspondant de la section de Géométrie en remplacement de M. Sylvester décédé, par 34 suffrages contre 2 attribués à M. Cremona.

— Seiches des lacs et ouragan-cyclone. Note de M. A. Forel.

— M. Sitanath Chakrabarthy soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : « Converse theory of binomial theorem ».

— M. Lœwis Germain adresse un mémoire sur les propriétés médicinales de *l'Œnothera biennis*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : les œuvres mathématiques d'Évariste Galois ; la liste des souscriptions recueillies en Portugal pour le monument de Lavoisier.

— Sur les courbes dont les tangentes appartiennent à un complexe. Note de M. Demoulin.

— Sur quelques applications de la théorie des systèmes cycliques. Note de M. Guichard.

— Sur un procédé d'intégration graphique des équations différentielles. Note de M. Petrovich.

— Sur les rayons cathodiques. Quelques phénomènes dans les tubes à vide. Note de M. Maltezos.

— Sur la transparence de l'ébonite. Note de M. Perrigot.

— Sur le borate de lithine. Note de M. Le Chatelier.

Le borate de lithium se rapproche de ceux des métaux alcalins. Sa chaleur de combinaison est un peu inférieure à celle du borate de sodium, sa densité est égale à 1 397 à 14°7, il cristallise dans le système rhomboédrique et est nettement uniaxe. L'abaissement moléculaire du point de congélation des solutions diluées est de 100. Le sel hydraté $Bo^2O^3Li^2, 16H^2O$ fond à 47° dans son eau de cristallisation ; sa solubilité dans l'eau croît d'abord lentement avec la température, puis de plus en plus rapidement à mesure que l'on se rapproche du point de fusion du sel.

— Sur les alliages du groupe argent-cuivre. Note de M. Osmond.

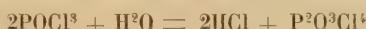
Levol avait trouvé que le seul alliage qui ne se liquate pas en se solidifiant correspond à la formule Ag^3Cu^2 ; cependant la surface de ce même alliage présente des cristallites très nettement formées. Tous les autres alliages argent-cuivre, abstraction faite de ceux qui ne contiennent qu'une faible proportion de l'un des métaux, sont formés suivant leur composition, soit de cristallites jaune de cuivre, soit de cristallites blanc d'argent, enveloppées, plus ou moins complètement par l'alliage de Levol c'est-à-dire par l'eutectique) sous une épaisseur variable.

— Recherches sur la coloration des verres par la pénétration directe des métaux ou sels métalliques. Note de M. Lémal.

Si on applique, par exemple, sur un verre un sel d'argent et si l'on chauffe à 500°–550°, le verre refroidi et débarrassé par lavage de l'excès de sel se trouve coloré en jaune ; d'autres métaux, l'or, le cuivre et le fer donnent des résultats analogues. (Ce phénomène a dû certainement être observé déjà. Au dire de M. A. Gautier, M. Hélier l'aurait constaté. Personnellement nous avons été témoin du fait suivant : désirant marquer d'une façon indélébile des objets en verre, nous tracions sur ces objets des caractères avec une solution de chlorure de platine alcoolique contenant de l'essence de lavande. Après dessiccation, les objets furent exposés au feu et restèrent dans un four Wiesnegg quelque temps. Les ayant retirés, nous constatâmes qu'une partie des caractères était gravée dans le verre, le platine ayant pénétré. Ce phénomène nous paraît semblable à celui indiqué par M. Lémal.

— Action de l'eau sur le chlorure de phosphoryle. Note de M. Besson.

L'action ménagée de l'eau sur le chlorure de phosphoryle fournit en proportion variable, suivant les conditions de l'expérience, la série des produits, $P^2O^3Cl^4$, PO^2Cl et PO^4H^3 en vertu des réactions.



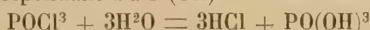
$$2POCl^3 + H^2O = 2HCl + P^2O^3Cl^4$$

chlorure de pyrophosphoryle correspondant à $P^2O^3(OH)^4$



$$POCl^3 + H^2O = 2HCl + PO^2Cl$$

chlorure de métaphosphoryle correspondant à $PO^2(OH)$



$$POCl^3 + 3H^2O = 3HCl + PO(OH)^3$$

acide orthophosphosphorique.

— Sur quelques urées symétriques aromatiques nouvelles. Note de MM. Cazeneuve et Moreau.

On peut obtenir d'une façon générale des urées symétriques en faisant réagir les bases primaires sur les éthers carboniques des phénols, en particulier sur le carbonate de gaïacol. Il suffit de faire bouillir pendant une heure environ le carbonate de gaïacol avec un excès de ces bases. De cette manière les auteurs ont préparé la dipseudocumilurée volatile à 280° sans fondre, la dixylylurée (de l'α-xylidine) fusible à 234–235°, le dérivé de la xylidine v fusible à 207°-209°, celui de la paraxylidine qui se volatilise à 285° sans fusion, enfin la diparaanisylurée fusible à 231°-232° et la diorthoanisylurée, point de fusion 182°–183°. Mulhouser avait indiqué 174°.

— Sur des amidines amidées. Note de M Ch. Lauth.

On prépare la paramidobenzényl-phénylène amidine $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ Az \end{matrix} \right\rangle \!\!\!\! \| \; C\text{-}C^6H^4AzH^2$ de la façon suivante :

De l'orthonitraniline (21 gr. 4) est chauffée à 100°-105° pendant six heures avec 32 grammes de chlorure de benzoyle paranitré, le produit de la réactien est lavé à l'eau bouillante acidulée, puis à l'eau ammoniacale. On le reprend par le toluène bouillant d'où il se dispose en belles lames jaunes (point de fusion 216°). C'est la benzanilide orthonitrée paranitrée. On en réduit 30 grammes en chauffant avec 300 grammes HCl et 75 grammes d'étain. Après une heure la réduction est terminée, on ajoute trois litres d'eau, on élimine l'étain par H^2S et par évaporation on obtient le chlorhydrate de la nouvelle base que l'on isole en précipitant par l'ammoniaque. Cette base fond à 240°; ce point de fusion diffère

peu de celui indiqué par Hubner et Stœver pour l'amidine qu'ils ont obtenue en partant de la benzényl-phénylène-amidine. Or, en opérant comme l'indiquent ces derniers auteurs, on obtient un produit fondant à 281°. Ces deux bases ne sont donc pas identiques ; de plus, leurs propriétés diffèrent : elles ne cristallisent pas de la même manière ; l'une est en longs prismes, sa solution alcoolique est dichroïque en violet, son chlorhydrate peu soluble dans l'eau cristallise en prismes ; l'autre, celle de MM. Hubner et Stœver, donne des cristaux grenus groupés en sphères, sa solution alcoolique est dichroïque en vert, elle est beaucoup moins soluble dans l'eau que la base para, son chlorhydrate très soluble dans l'eau cristallise en lames. Ces deux bases se diazotent aisément, les diazos copulés avec des phénols, amines, etc., donnent des colorants qui teignent directement le coton et varient du jaune au rouge et au noir.

— Rôle des tannins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits. Note de M. C. Gerber.

D'après cette note une des principales fonctions des tannins est d'empêcher les transformations pectiques de se produire dans les fruits et de s'opposer ainsi à la fermentation de leurs matières sucrées, Dans les fruits mûrs contenant des tannins tels que les kakis, ces tannins disparaissent par oxydation complète sans donner naissance à des hydrates de carbone. Cette dernière conclusion confirme la manière de voir de M. Chatin qui n'admettait pas la transformation du tannin en sucre dans les fruits.

— Sur le *Pseudo commis vitis* (Debray) et sur de nouvelles preuves de l'existence de ce Myxomycète. Note de M. Roze.

— La *Lunure* du chêne. Note de M. Émile Mer.

— Les troubles physiologiques et trophiques dûs aux rayons X. Note de M. Destot.

Les causes des troubles physiologiques et trophiques observés à la suite de l'action des rayons X ne sont pas dûs à ces rayons, mais à l'onde électrique et à la forme de cette onde.

— Recherches sur les causes des troubles de la croissance, à l'aide des rayons X. Note de MM. Springer et Serbanesco.

— M. Teguor adresse une note ayant pour titre : « Règle pour servir à la résolution de deux équations numériques d'un degré quelconque à deux inconnues.

Séance du 24 mai. — Outils et armes de l'âge de cuivre pur en Égypte, procédés de fabrication. Nouvelles recherches, Note de M. Berthelot.

Différents objets et fragments en cuivre trouvés dans les fouilles de Négadah et d'Abydos ont été examinés au point de vue chimique et au point de vue du mode de fabrication. Parmi ces objets se trouvaient : une cupule à quatre aiguilles dont une assez grosse et cylindrique, une hache et un ciseau. La cupule provenant de Négadah est constituée par du cuivre en grande partie transformé en protoxyde, la matière ne renferme ni arsenic ni autres métaux en proportion notable. A Abydos on a mis à découvert la hache et les autres objets La hache est en cuivre, en forme de rectangle dont deux angles fortement arrondis. Son mode d'emmanchement est remarquable ; elle est, en effet, percée vers le milieu de sa hauteur d'une ouverture par laquelle devait passer le manche qui était maintenu au moyen d'une forte cheville en bois enfoncée dans le trou. La forme de cette hache répond à celle de certaines haches primitives et préhistoriques constituées soit par du bronze soit par du cuivre pur. L'aiguille est aussi en cuivre, elle est faite d'une lame de ce métal repliée sur elle-même longitudinalement. Le chas a été fait longitudinalement à une des extrémités de la lame, puis les bords ont été écartés et incurvés légèrement enfin les deux extrémités libres ont été réunies soit au marteau soit en brasant. Le ciseau est aussi formé d'une lame de cuivre repliée en quatre longitudinalement, de manière à former une tige quadrangulaire ; l'une des extrémités a été aplatie de manière à former un biseau. Tous ces instruments sont en cuivre pur, du moins commercialement; ne contenant ni étain ni plomb.

— Sur divers liquides contenus dans des vases antiques. Note de M. Berthelot.

Deux liquides ont été trouvés dans les environs de Reims ; ils étaient contenus dans des flacons de verre provenant sans doute de l'époque gallo-romaine. Soumis à l'examen, les liquides étaient composés : l'un, de matière grasse, oxydée en grande partie, et résultant d'un mélange d'huile végétale et de graisse animale ; l'autre, d'eau contenant des traces de chlorures et d'azotates sans ammoniaque en proportion sensible. Ce liquide aqueux n'était pas une saumure, mais provenait d'infiltration à travers le terrain où le vase qui le contenait était enfoui. Un autre liquide provenant d'un tombeau syrien était constitué aussi par de l'eau d'infiltration.

— Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison, en particulier sur les mélanges de chlore et d'hydrogène. Note de MM. Armand Gautier et Hélier.

Cette note a pour but de rechercher si l'union des gaz entre eux, lorsque cette union se fait sans combinaison explosive ni élévation sensible de température sous l'influx lumineux, atteint rapidement un maximum, qui, pour chaque température, n'est plus sensiblement dépassé, quel que soit le temps durant lequel réagissent les gaz. L'expérience démontre que le chlore et l'hydrogène purs et secs ou humides ne réagissent pas l'un sur l'autre à l'obscurité. De plus, ces deux gaz purs et secs ne donnent que des traces d'acide chlorhydrique lorsqu'on les expose à une faible illumination.

— Nouvelle étude sur les tempêtes et les trombes ou tornados, Note de M. Faye.

— Sur le séjour du général Poncelet à Soratow. Note de M. G. Bapst.

— Nouveau perfectionnement du grisoumètre Note de M. Gréhant.

— La surface extérieure de la fonte portée au rouge transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone. Note de M. Gréhant.

— MM. Gossot et Liouville adressent un mémoire « Sur les vibrations élastiques et la résistance des canons. »

— M. Constant Dubois adresse un mémoire intitulé « Mélanges scientifiques. »

— M. Sarrazin adresse un mémoire relatif à une liane à gutta-percha.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance divers ouvrages de M. Prillieux et de M. Julien.

— M. Mascart présente un catalogue des observations météorologiques faites en France depuis l'origine jusqu'en 1850.

— Sur quelques doutes émis au sujet de la loi du colonel Goulier relatives aux variations de longueur des mises de nivellement. Note de M. Lallemand.

— Sur la réflexion de la lumière par une surface longue et étroite. Note de M. Gouy.

L'action particulière qu'exerce une surface réfléchissante très étroite, qui tend à polariser la lumière perpendiculairement à la longueur de cette surface, peut aller jusqu'à changer entièrement le sens de l'action polarisative ordinaire de la réflexion.

— Sur un système phosphorescent autianodique et les rayons anodiques. Note de M. Maltézos.

— Sur les propriétés de certaines radiations du spectre Réponse aux objections de M. Becquerel. Note de M. G. Lebon.

— Sur la précipitation du sulfure de zinc pour le dosage de ce métal. Note de M. J. Meunier.

Pour obtenir un précipité de sulfure de zinc facile à filtrer, il suffit de précipiter le zinc à l'état d'oxyde par l'ammoniaque, d'ajouter ce dernier réactif jusqu'à complète dissolution. On fait passer alors bulle à bulle le gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la précipitation du zinc soit complète, ce que l'on reconnait à ce qu'une goutte de liqueur déposée sur du sulfate de fer en solution noircit, ce qui indique un excès suffisant d'acide sulfhydrique. Dans ces conditions la filtration se fait facilement ainsi que le lavage.

— Remarques relatives à la chaleur de formation des acétylènes sodés. Note de M. de Forcrand.

— Nouvelles combinaisons de la pyridine, de la pipéridine et de la quinoléïne avec les sels métalliques. Note de M. Varet.

1°) *Bromocuivrite de pyridine.* — La pyridine à l'ébullition dissout le bromure cuivreux et donne une combinaison en cristaux jaune vert répondant à la formule Cu^2Br^2, $4C^5H^5Az$ qui est très altérable à l'air.

Iodozincate de pyridine. — Avec l'iodure de zinc la pyridine donne le composé ZnI^2, $2C^5H^5Az$.

L'auteur indique encore d'autres combinaisons plus ou moins bien cristallisées dérivant de la pyridine et du cyanure de zinc, du bromure de cadmium, du bromure de nickel, etc.

— Sur la préparation du furfurane. Note de M. Freundler.

Pour obtenir du furfurane pur avec un rendement théorique, on chauffe l'acide pyromucique à 260°-275° en vase clos. On ne peut opérer que sur 6 à 7 grammes à la fois.

— Solubilité de l'ecgonine. Note de M. Œchsner de Coninck.

Voici les nombres trouvés pour les dissolvants les plus usuels.

Eau distillée. — 1 gramme d'ecgonine se dissout dans 4 cc. 6 d'eau pure à + 17°.

Alcool à 95°. — 1 gramme d'ecgonine se dissout dans 67 centimètres cubes d'alcool.

Éther à 95°. — Traces à + 16°.

Éther absolu. — Néant à + 16°.

Ether acétique. — 77 centimètres cubes à + 20°,6 pour 1 gramme d'ecgonine.

Ligroïne (point d'ébullition 32°-50°). Rien.

Chloroforme, benzine, toluène. — Rien.

Alcool méthylique rectifié 18 cc. 5 à + 19°,2 pour 1 gramme d'écgonine.

— Étude comparée de quotients d'acides et des quotients de fermentation observés pendant la maturation de fruits. Note de M. Gerber.

— Sur la dénaturation de l'alcool. Note de M. Barillot.

— Sur la coquille embryonnaire ou prodissoconque des Lamellibranches. Note de M. Bernard.

— Maladie des branches de mûriers de la Turquie d'Europe. Note de MM. Prillieux et Delacroix.

— Sur l'hydrographie souterraine des chouruns du Dévoluy. Note de M. Martel.

— Troubles trophiques consécutifs à la section des racines postérieures médullaires. Note de M. Morat.

— Influence du poids tenseur sur la chaleur dégagée par les muscles pendant la contraction. Note de Mlle Pompilian.

— Sur l'ancienneté du tatouage employé comme mode de traitement. Note de M. Fouquet (du Caire).

— Appréciation médico-légale des lésions traumatiques et détermination de l'identité individuelle par les rayons X. Note de M. Foveau de Courmeilles.

— Sur les trois ascensions françaises de la troisième expérience internationale. Note de MM Besançon et Hermite.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que le ballon-sonde lancé à Saint-Pétersbourg le 10 mai à onze heures du soir s'est échoué en Finlande, qu'il s'est élevé à 11000 mètres. Le thermomètre marquait — 75° C.

— M. Netter adresse à l'Académie une Instruction pratique pour l'emploi de la poudre de camphre dans le traitement des plaies compliquées de pourriture d'hôpital.

Séance du 31 mai. — Nouvelles études concernant l'histoire du sol lunaire. Note de MM. Lœwy et Puiseux.

— Sur la désagrégation des comètes. Rôle de Jupiter à l'égard des comètes à courtes périodes. Note de M. Callandreau.

— Ecoulement graduellement varié des liquides dans les lits à grandes sections ; équations fondamentales. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur la liquéfaction du fluor. Note de MM. Moissan et Dewar.

Le fluor se liquéfie à — 185°. A cette température, il n'attaque plus le verre ; cependant son affinité pour l'hydrogène persiste. En outre, il semble se combiner à l'oxygène en donnant un composé blanc solide ; ce produit déflagre avec violence dès que la température s'élève.

— Sur le rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité du sol. Note de M. Armand Gautier.

D'après l'auteur, ce ne serait pas surtout grâce à l'absorption directe des matières organiques ternaires ou quaternaires par les végétaux que les sols doivent leur fertilité. Ce n'est point là le mécanisme par lequel les matières humiques des terres et fumiers fertilisent le sol arable, quoiqu'il soit impossible *a priori* de nier que quelques-unes des matières humiques du sol puissent être directement assimilées par les plantes.

— Recherches sur le muscle *sphincter ani* : particularité offerte par son innervation et sa contraction réflexes. Note de MM. ARLOING et CHANTRE.

M. BOUQUET DE LA GRYE annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Léopold Manen, correspondant pour la section de Géographie et Navigation.

— Rapport sur les précautions à prendre dans l'installation des conducteurs électriques au voisinage des magasins à poudre. Rapport de M. VIOLLE.

M. COLSON soumet à l'Académie un mémoire ayant pour titre : « Action du zinc et d'autres métaux sur la plaque photographique ».

M. LE MINISTRE DES AFFAIRES ÉTRANGÈRES transmet une invitation au Congrès géologique international de St-Pétersbourg qui aura lieu au mois d'août prochain.

— M. HATT prie l'Acanémie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante par la mort de M. d'Abbadie, membre de la section de Géographie et navigation.

— Sur les équations avec dérivées partielles du second ordre, dont les deux systèmes caractéristiques sont confondus. Note de M. VON WEBER.

— Sur les systèmes de nombres complexes. Note de M. CARTAN.

— Sur la convergence des substitutions uniformes. Note de M. LÉMERAY.

— Sur les petits mouvements périodiques des systèmes. Note de M. PAINLEVÉ.

— Sur le rendement des engrenages. Note de M LECORNU.

— Sur un moyen de reconnaître une bonne méthode cryoscopique. Note de M. POINSOT.

L'étude de l'influence de la surfusion sur l'abaissement du point de congélation par une méthode cryoscopique donnée, permet de se rendre compte des erreurs systématiques de cette méthode.

Soit P le poids d'une solution ; on la suppose isolée calorifiquement, et l'on admet que la congélation s'y fait sans agitation ; C est sa chaleur spécifique ; M la masse en eau des parties subissant les mêmes variations de température que la solution ; L_0 est la chaleur de fusion de la glace à 0° ; D est la chaleur de dilution : A′ est l'abaissement observé, correspondant à une concentration x' et à un degré de fusion δ' ; A est l'abaissement correspondant à la concentration originelle de la solution x ; e est le poids de l'eau congelée. En écrivant que la chaleur dégagée dans la formation de la glace est égale à celle absorbée par la masse cryoscopique entière on a :

$$(1) \qquad e = \frac{CP + M}{L_0 - D - \frac{A'}{2}}\,\delta'$$

soit $y = \frac{A'}{x'}$, la concentration étant exprimée par le poids du corps dissous dans 100 grammes de solution ; on a la relation approchée :

$$\frac{A' - A}{A'} = \frac{e}{P} + \frac{y_{A'} - y_A}{y_{A'}}$$

Le dernier terme peut être quelquefois négligeable ; c'est ce qui a lieu souvent pour les solutions très étendues.

$$(2) \qquad A' - A = \left(\frac{C + \frac{M}{P}}{L_0 - D - \frac{A'}{2}} + \frac{y_{A'} - y_A}{y_{A'}\delta'} \right) \delta' = A'R\delta'$$

$$(3) \qquad K = \frac{A - A''}{A'\delta' - A''\delta''}.$$

Si l'on veut appliquer ces relations aux expériences, il faudra remplacer M par une valeur, M′ telle que M′ — M représente l'action calorifique résultante de l'agitation et du réfrigérant pendant chaque expérience, et par degré de surfusion.

Dans une expérience réalisée de telle sorte qu'elle conduise à un régime permanent, M′ — M dépend du mode opératoire et de la construction de l'appareil cryoscopique. La condition expérimentale la meilleure est que M′ soit peu différent de M. Comme M est invariable on conçoit que, si l'on opère toujours de la même manière et dans le même appareil, M′ soit à peu près invariable quelle que soit la concentration.

— Sur la purification du cérium. Note de MM. WYROUBOFF et VERNEUIL.

On dissout à chaud, dans l'acide azotique, les oxydes provenant de la calcination modérée des oxalates. Il y a réduction partielle, dégagement d'oxygène et formation de l'oxyde intermédiaire. On évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse pour chasser l'excès d'acide. La masse se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution jaune, limpide, qui doit être étendue (4 % d'oxyde environ). Si, à cette solution chaude on ajoute assez de nitrate d'ammoniaque pour qu'elle en contienne 5 %, l'oxyde intermédiaire se dissocie complètement, la totalité de l'oxyde Ce^3O^4 se précipite à l'état de sel basique $(Ce^3O^4)^4Az^2O^5$ et les protoxyde restent dans la liqueur qui prend la teinte violette des sels de didyme. Le précipité qui se dépose se lave très bien avec du nitrate d'ammoniaque à 5 % ; il renferme du cérium rigoureusement exempt aussi bien du didyme et du lanthane que des terres d'yttria.

Dans le cas où les oxydes renferment plus de 50 % de cérium, il ne sont pas intégralement solubles

dans l'acide nitrique. Il faut alors dissoudre les oxalates dans l'acide azotique, ajouter de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque. On fait bouillir pour transformer le peroxyde brun formé en hydroxyde céroso-cérique jaune, cet hydroxyde; après lavage, est dissous dans l'acide azotique, et l'opération se continue comme on vient de l'expliquer. Le cérium ainsi obtenu renferme encore de la thorine ; on élimine cette dernière en traitant les oxalates ou mieux les nitrates aussi neutres que possible par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque caustique. La thorine se dissout facilement en même temps qu'une portion des autres terres, près deux épuisements, il ne reste plus que 1 $^0/_0$ de thorine que l'on enlève en faisant cristalliser le sulfate à 60° dans une liqueur bien exempte d'acide sulfurique libre ; la thorine s'accumule dans les eaux-mères, formant avec le cérium un sulfate double très soluble. Le fer est enlevé, soit en traitant deux ou trois fois le nitrate ou chlorure de cérium en solution chaude et acide par de l'acide oxalique, ou en déshydratant le sulfate à une température élevée 400° à 500°, le fer reste insoluble. M. Moissan ajoute, en présentant cette note, qu'il a obtenu de l'oxyde de cérium blanc en traitant du carbure de cérium par une solution très étendue d'acide nitrique, de façon à ne produire qu'une attaque limitée ; le restant du carbure est de nouveau soumis à l'action de l'acide nitrique et fournit un oxyde de cérium très blanc.

— Sur les alliages du groupe argent-cuivre. Note de M. OSMOND.

— La phosphorescence du sulfure de strontium. Note de M. J. RODRIGUEZ MOURETO.

— Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire. Note de M. PRUNIER.

Les conclusion tirées de cette étude sont les suivantes : Au lieu de prendre comme base de la régénération continuelle, de l'acide sulfurique à l'état libre, il paraît préférable d'admettre que l'action de l'alcool, ajouté peu à peu, porte principalement sur les deux éthers sulfuriques et surtout sur leurs produits de décomposition, les dérivés sulfonés acides et neutres qui constituent en grande partie les résidus et permettent d'expliquer l'ensemble des phénomènes connus.

— Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine avec des chlorures métalliques. Note de MM. VILLE et MOTTESSIER.

La phénylhydrazine se combine aux chlorures de zinc, nickel, cadmium, magnésium pour former des combinaisons de la formule générale $MCl^2 (C^6H^5AzH. AzH^2)^2$. Ces composés prennent naissance soit en solution alcoolique, soit en solution aqueuse en mélangeant la phénylhydraline au chlorure métallique.

— Sur les produits de décomposition du carbure de calcium et sur l'emploi de celui-ci comme phylloxéricide. Note de M. CHUARD.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 *mai* 1897.

M. Grosheintz remet son rapport sur un procédé d'enlevage blanc et rouge de paranitraniline sur bleu indigo, présenté par M. Camille Kurz.

M. Grosheintz a répété et confirmé les résultats obtenus par M. Kurz, dont le procédé est intéressant et présente un caractère de nouveauté. C'est, en effet, le seul qui permette d'obtenir un blanc convenable sur bleu foncé. — Le comité demande l'impression du travail de M. Kurz et du rapport de M. Grosheintz.

M. Scheurer présente, de la part de M. Albert Brylinski, une étude comparative approfondie sur les divers procédés de dosage de l'indigotine dans les indigos. L'auteur donne la préférence au procédé de M. Gustave Engel, par réduction au moyen du sulfate de vanadyle, dont il a déterminé le mode opératoire exact. — Le comité demande l'impression de cet intéressant travail.

M. Nœlting présente, de la part de M. Kopp, une observation sur le jaunissage des ponceaux azoïques fixés sur laine au vaporisage. Divers ponceaux se comportent, à ce point de vue, d'une manière très différente. Le jaunissage des couleurs azoïques, au vaporisage, est dû, d'après des essais déjà anciens de M. Binder, à l'action de l'acide sulfureux dégagé par la laine. M. Kopp a soumis à l'action de l'acide sulfureux gazeux, ou du bisulfite de soude acidulé, divers ponceaux teints ou imprimés sur laine ; il a constaté que les dérivés monoazoïques, ainsi que ceux dérivés de la benzidine, montraient, à ce point de vue, une solidité plus grande que les tétrazoïques dérivés de l'amidoazobenzène.

CORRESPONDANCE

Mulhouse (Alsace), le 6 juin 1897.

Monsieur le Dr G. QUESNEVILLE, directeur du *Moniteur scientifique*, à Paris.

En relisant l'article sur la constitution des alcaloïdes des quinquinas que j'ai publié dans le *Moniteur*, je vois qu'une erreur de nom s'est glissée dans une citation Il s'agit de la synthèse partielle de la quinine au moyen de la cupréine (p. 427, troisième ligne, ainsi que *Moniteur scientifique*, 1894, page 778, trente-quatrième ligne). J'ai cité, grâce à un oubli de plume, le nom de M. Grimaux seul, comme auteur de cette réaction qui est à attribuer à MM. Arnaud et Grimaux. C'est avec plaisir que je rectifie cet oubli en vous priant d'en faire l'objet d'une petite note dans le prochain numéro du *Moniteur*.

Je vous prie d'agréer, monsieur le Directeur, l'assurance de ma considération distinguée.

Dr CH. GASSMANN.

NÉCROLOGIE

R. Fresenius.

La Science chimique a encore à déplorer la perte d'un de ses représentants les plus distingués : le professeur R. Fresenius, conseiller aulique, est décédé dans la nuit du 10 au 11 juin dernier, à Wiesbaden, d'une attaque de paralysie au cœur. Il était âgé de soixante-dix-huit ans.

Karl Remigius Fresenius était né à Francfort-sur-le-Mein le 28 décembre 1818. Il fit ses études au gymnase de cette ville, et entra en 1836 comme élève dans la pharmacie de Stein. Il étudiait en même temps la physique et la chimie à l'Institut de Senckenberg et fréquenta, en 1840, l'Université de Bonn. En 1841, il se rendit à Giessen où il devint le préparateur de Liebig. En 1843, il obtint le grade de docteur en chimie à l'Université de Giessen. Deux ans plus tard, il était nommé professeur de chimie, de physique et de technologie à l'Institut agronomique de Wiesbaden. En 1848, il fonda dans cette ville un laboratoire auquel il adjoignit, en 1862, une école de pharmacie, et, en 1868, une station agronomique et œnologique. Le laboratoire d'œnologie fut repris en 1881 par son fils aîné, Heinrich Fresenius.

En 1876, la station agronomique avait été transformée en école d'agronomie à Weilburg, tandis qu'en 1877, le laboratoire de pharmacie était transformé en Institut. Le laboratoire universellement connu du professeur Fresenius avait été complété en 1884 par l'adjonction d'un Institut bactériologique. Ce dernier fut d'abord placé sous la direction de Hueppe, auquel succéda Frank.

L'œuvre de Fresenius touche presque exclusivement à la chimie analytique. Ses deux principaux ouvrages, qui ont été traduits dans toutes les langues, ont pour titres exacts : *Guide pour l'analyse chimique qualitative* (Bonn, 1841 ; 16e édition, Brunswick 1895) et *Guide pour l'analyse chimique quantitative* (Bonn, 1846, 6e édition, 1873-1887, deux volumes).

Parmi les autres publications du professeur Fresenius, nous citerons : *Manuel de chimie à l'usage des agronomes, des forestiers et des économistes* (Brunswick, 1847, traduit en anglais et en hollandais) ; *Recherches chimiques sur les eaux minérales du duché de Nassau* (Wiesbaden, 1850-1861, nos 1-9) ; *Histoire du Laboratoire de Wiesbaden* (1873).

Depuis 1862, Fresenius rédigeait la Revue de Chimie analytique (*Zeitschrift für analytische Chemie*). Ses méthodes de titrage acidimétrique et alcalimétrique sont aujourd'hui appliquées d'une façon universelle dans les diverses branches de l'industrie chimique (*Nouveaux procédés d'estimation des soudes potasses, acides*, etc., Heidelberg, 1843).

A ces travaux, il faut joindre encore ceux que Freserius entreprit sur les acides tartrique et malique, sur la recherche de l'arsenic (miroir métallique de Marsh), sur le dosage de l'ammoniaque dans l'air atmosphérique, sur la formation des incrustations calcaires, etc.

En dehors de ses travaux de laboratoire, le professeur Fresenius avait su conquérir dans la vie publique une situation considérable. A trois reprises, il avait été élu président du *Congrès des Sciences Naturelles*. A l'occasion de son soixante-dixième anniversaire, il avait reçu le titre de citoyen de Wiesbaden.

Depuis 1875, le professeur Fresenius faisait partie de l'Académie des Sciences de Bavière.

Il avait été nommé membre de l'Académie royale italienne en 1882, membre de l'Académie royale de Suède en 1883, et membre de l'Académie des Sciences de Prusse en 1888.

(*Chemik. Zeitung*).

P. Schützenberger

C'est avec une profonde tristesse que nous apprenons en dernière heure la mort de notre excellent maître, P. Schützenberger, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, directeur de l'Ecole municipale de Chimie, décédé à Paris le 26 juin à l'âge de 67 ans.

L'œuvre de Schützenberger est trop vaste pour que nous osions la retracer en quelques lignes hâtives. Elle mérite un hommage plus grand de la part de tous ceux qui écrivent ici et s'honorent d'avoir été ses élèves. Ils s'acquitteront de ce pieux devoir envers celui qui leur laisse l'exemple d'une belle vie et d'une vertu hélas trop rare : la probité scientifique. A l'heure présente, qu'il leur soit seulement permis d'adresser à la famille de leur ancien professeur l'expression de leur profond regret et de leur respectueuse sympathie.

La Rédaction.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIe — IIe PARTIE

Livraison 668 AOUT Année 1897

LE PROFESSEUR BOURGOIN

« Lorsque les hommes de science, après une carrière brillamment parcourue, viennent prendre part aux travaux du Parlement, ils éclairent d'une lumière spéciale les questions les plus ardues ; la note qu'ils donnent dans nos débats nous manquerait singulièrement. » C'est en ces termes que M. Sarrien annonçait à ses collègues, dans la séance du 11 février dernier, la mort de M. Bourgoin, député des Ardennes. Né à Saint-Cyr-les-Colons dans l'Yonne, en 1836, Bourgoin fit ses études au collège de Châteauroux. Muni de son bagage de connaissances classiques, il vint, ses études terminées, à Paris où il s'adonna à l'étude de la pharmacie et de la médecine. A partir de ce moment, il travailla avec une ténacité et une persévérance sans égales. La pharmacie avait développé en lui le goût des sciences naturelles et chimiques ; mais c'est la chimie qui l'emporta, et il se livra avec ardeur à l'étude de cette science. Il conquit peu à peu ses grades universitaires pour arriver au Professorat. Admirablement taillé pour la lutte, possédant une grande facilité de travail et d'élocution, il se lança avec succès dans la voie des concours.

Reçu interne en pharmacie des Hôpitaux en 1858, il ne tarda pas à acquérir le titre de pharmacien en chef et fut nommé pharmacien de l'hôpital du Midi (en 1862) La même année il conquit le grade de licencié ès-sciences physiques, et l'année suivante (1863) celui de docteur en médecine. En 1868 il était docteur ès-sciences. Pendant cet intervalle de temps, il fut lauréat des hôpitaux et de la Société de Pharmacie, et l'Institut lui décerna le prix Jecker et le prix Barbier La Société de Pharmacie de Paris l'admit comme membre en 1869, et en 1880 le nomma son Président ; Bourgoin faisait en outre partie de la Société royale de Pharmacie de Bruxelles. Voulant embrasser la carrière du Professorat, il se présenta en 1869 au concours d'agrégation à l'École de Pharmacie. Il fut reçu, et deux ans après il suppléait le professeur Chevalier dans son cours de pharmacie galénique. Il le remplaça définitivement en 1877 lorsqu'il prit sa retraite. Il ne s'en tint pas là ; les concours lui semblaient un jeu ; aussi aborda-t-il avec succès les épreuves d'agrégation à la Faculté de médecine dont il fut nommé agrégé de pharmacologie en 1875. Tous ces titres acquis au prix de tant de travail devaient nécessairement attirer sur lui l'attention de ses collègues et confrères. Aussi, l'Académie de médecine le nomma-t-elle membre de la section de pharmacie en remplacement de Félix Boudet ; l'année suivante il était appelé à faire partie du comité d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine. Enfin, l'administration de l'Assistance publique lui confia la direction de la pharmacie centrale des hôpitaux qu'avaient illustrée Soubeyran, Regnauld et Baudrimont dont la mort récente laissait la place vacante.

Les préoccupations de ses différents examens et concours ainsi que de ses diverses fonctions n'empêchèrent pas Bourgoin d'entreprendre des recherches de la plus haute importance en chimie organique. Ses premières études eurent pour objet la constitution chimique du cerveau. Il indiqua une méthode générale d'analyse de cet organe, et en isola un corps particulier, azoté, de la nature des alcalis organiques et dont la solution concentrée se prenait en bouillie par l'acide azotique. Ce n'était pas de l'urée ainsi que le prouva l'examen fait en commun avec son maître Berthelot. Quel était donc ce corps ? Était-ce de la cérébrine pure ? Ce n'était ni la matière grasse de Vauquelin, ni la cérébrole de Couerbe. L'analyse chimique lui assignait en carbone, azote et oxygène une composition centésimale semblable à la cérébrine de Gobley et à l'acide cérébrique de Fremy ; mais ces deux derniers corps contenaient du phosphore. Ce ne pouvait être la cérébrine dont Müller, Geoghaghen et Parcus ont donné l'analyse, car le corps étudié par ces chimistes contenait plus de carbone. Était-ce de la cérébrine obtenue dans un plus grand état de pureté ? C'est ce que

nous ignorons, car les recherches de Bourgoin en étaient là, lorsque parut en Allemagne le travail de Liebreich sur le protagon. Ce dernier corps se rapproche plus par sa composition de ceux préparés par Gobley et Frémy que de celui de Bourgoin Le jeune savant devait publier un second mémoire sur le même sujet, mais il ne le fit pas paraître. Cependant, se basant sur la facile purification de la cérébrine, il considéra le protagon comme un mélange, ce que les recherches subséquentes de Hope-Seyler, Diaconow et Tudichum confirmèrent. Il est juste toutefois d'avouer que, même aujourd'hui, l'on n'est pas encore bien fixé sur la constitution du protagon.

Abandonnant la chimie physiologique, Bourgoin s'adonna à la chimie organique. Il y avait là beaucoup à faire, et de quoi exercer la sagacité d'un expérimentateur et d'un chercheur comme l'était le futur professeur. Les premières recherches qu'il entreprit dans cette voie et qui l'occupèrent pendant plusieurs années portèrent sur l'électrolyse. Elles comprennent principalement :

« Une théorie générale de l'électrolyse des acides gras et des sels organiques.

« Une étude sur l'inégalité des pertes d'acide et de sel dans le voisinage des pôles.

« Une méthode générale pour déterminer la nature des groupements moléculaires qui sont décomposés par le courant.

« Plusieurs électrolyses nouvelles ainsi que celles de quelques sels mélangés.

« L'électrolyse des alcalis organiques. »

Ces recherches le conduisirent à une première loi fondamentale qui régit tous ces phénomènes et que l on peut formuler ainsi : « Dans l'électrolyse d'un acide ou d'un sel organique, le courant fait apparaître au pôle négatif l'élément basique, hydrogène ou métal, tandis que le reste de la molécule est mis en liberté au pôle positif.» Cette loi est absolue, et si certains phénomènes semblent la contredire, cela tient à des réactions accessoires ou secondaires qui se produisent. Telles sont : l'hydratation, la réduction et l'oxydation. Suivant que l'on opère en solution neutre ou alcaline, on obtient au pôle positif des phénomènes d'hydratation ou d'oxydation. Si l'on opère en liqueur concentrée et peu alcaline, on a au même pôle une oxydation normale. « C'est la caractéristique de l'acide organique. » Si la solution est fortement alcaline, la molécule est profondément altérée, d'où résultent des carbures, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau. Les phénomènes de réduction proviennent de l'hydrogène qui peut tout simplement s'ajouter si la molécule est incomplète.

En ce qui concerne l'inégalité des pertes de sel au voisinage des pôles, qui avait déjà été observée en chimie minérale par Daniel, Müller, Pouillet Hittorf, de la Rive et d'Almeida, ce n'est pas au pôle négatif que se produit la plus grande perte, mais au pôle positif, quand on opère sur des composés organiques.

Au cours de ces intéressantes recherches, Bourgoin met en évidence un fait inattendu : c'est que, dans les électrolyses, l'eau n'est pas décomposée. Ce corps n'est donc pas un électrolyte. Cette conclusion, qui est d'accord avec les recherches thermo-chimiques de Favre, permit à Bourgoin de donner une méthode générale pour déterminer la nature des groupements moléculaires. Tous ces résultats confirment d'une manière éclatante cette proposition, déjà émise par Gerhardt, que les acides et les sels sont : les premiers, des sels d hydrogène ; les seconds, des sels des métaux. Ces deux séries de dérivés ont la même constitution, et cela démontre une fois de plus que l'hydrogène est un métal gazeux et non un métalloïde.

Élargissant le cadre de ses recherches, notre expérimentateur soumit à l'électrolyse les alcalis organiques. Déjà bien avant lui, Mattucci avait fait agir le courant électrique sur la morphine et la narcotine. Berzelius avait émis l'opinion que l'électrolyse donnerait de l'ammoniaque dont il regardait les alcaloïdes comme des dérivés. La delphine avait été électrolysée par Lassaigne et Feneulle, qui étaient arrivés à des résultats positifs Lassaigne avait même obtenu de la morphine en traitant par un courant électrique l'opium, et démontré ainsi que ce corps ne prend pas naissance par l'action des alcalis minéraux employés à sa préparation, mais qu'il existe tout formé dans ce suc. Bourgoin reprit ces expériences et reconnut qu'outre la réaction générale indiquée par Lassaigne, c'est-à-dire départ de l'acide avec lequel l'alcaloïde est condensé au pôle positif, tandis que l'alcali va au pôle négatif, il se produit des réactions secondaires. Il en tira les conclusions suivantes :

Le courant décompose les sels d'alcaloïdes en solution aqueuse : l'acide est mis en liberté au pôle positif, l'alcaloïde au pôle négatif.

Le liquide au pôle positif se colore surtout en solution acide. La coloration est celle que l'on obtient ordinairement par l'action de l'acide azotique sur l'alcaloïde.

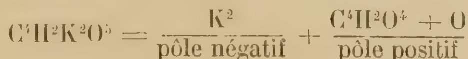
Le gaz dégagé au pôle positif est un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Indépendamment de ces gaz, il peut se former des produits variés résultant du dédoublement de l'alcaloïde sous l'influence de l'oxygène.

Bourgoin ne s'en tint pas là. Il pensait que l'électrolyse lui permettrait d'obtenir certains corps prévus par la théorie, mais non encore isolés, tels que, par exemple, le méthyloxyde de carbone ou méthylcarbonyle, premier homologue supérieur de l'oxyde de carbone. Mais, pour cela, il fallait

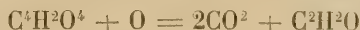
préparer un acide susceptible de donner naissance à ce nouveau dérivé, sous l'influence du courant électrique. La théorie permettait de concevoir qu'un acide oxymaléïque conduirait au résultat cherché. En effet, une solution concentrée alcaline d'oxymaléates de potasse devait se décomposer ainsi :

1° Action fondamentale.



$$C^4H^2K^2O^5 = \frac{K^2}{\text{pôle négatif}} + \frac{C^4H^2O^4 + O}{\text{pôle positif}}$$

2° Au pôle positif.



$$C^4H^2O^4 + O = 2CO^2 + C^2H^2O$$

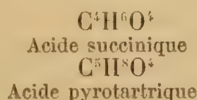
C^2H^2O étant l'homologue de l'oxyde de carbone $CO + CH^2$.

Il s'agissait de préparer cet acide oxymaléïque et pour y arriver prendre une voie détournée, ce qui agrandit le champ des recherches entreprises.

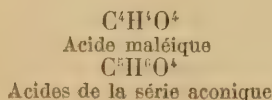
On connaissait les étroites relations existant entre les acides succinique, malique, et tartrique, relations qui avaient été établies par Schmitt, Dessaigne, Kékulé, Perkins et Duppa. Ces acides peuvent se transformer les uns dans les autres, l'acide malique étant l'acide oxysuccinique et l'acide tartrique l'acide dioxysuccinique. A côté de cette série il en existe une autre dont les différents types doivent avoir entre eux les mêmes rapports que les précédents, je veux dire les acides maléiques, oxy et dioxymaléiques. C'est ce que Bourgoin démontra en préparant les deux derniers au moyen des dérivés bromés de l'acide maléïque. Il alla plus loin; il obtint directement l'acide maléique par la décomposition du succinate d'argent. Il résulte de ce fait que l acide succinique est le pivot autour duquel gravitent tous ces composés. Il était donc important d'en reprendre l'étude et d'éclaircir certains faits mal établis. Bourgoin détermina d'abord d'une façon exacte la solubilité de l'acide succinique, puis entreprit des recherches étendues sur ses dérivés bromés. Sur quatre acides bromés que la théorie indique, deux seulement étaient connus. Le dérivé tribromé fut préparé et étudié par Bourgoin en partant de l'acide débromé. C'était une opération délicate ; car, si l'on ne chauffe pas assez, beaucoup de dérivé dibromé est inattaqué ; si l'on chauffe trop, l'acide se décompose en donnant de l'acide bromomaléïque, ce qui explique pourquoi Petri n'avait obtenu que ce dernier corps Quant au dérivé tétrabromé, il ne peut être préparé, car en présence de quatre molécules de brome l'acide dibromé se décompose en donnant de l'acide carbonique et un carbure bromé isomérique avec le perbromure d'acétylène et le dibromure d'éthylène dibromé, c'est l'hydrure d'éthylène tétrabromé provenant du dédoublement de l'acide dibromomaléique qui s'est formé.

Nous sommes loin du méthylcarbonyle. Mais voici comment Bourgoin cherche à y arriver. Nous venons de voir les relations chimiques existant entre les divers acides de la série succinique. Quels résultats donneraient ces corps sous l'influence d'un courant électrique? Kékulé avait démontré que l'électrolyse de l'acide succinique engendrait de l'éthylène, ce que la synthèse de cet acide en partant du dicyanure d'éthylène ou nitrile succinique permettait de prévoir. Or, l'acide maléique fournit de l'acétylène ; si la même série se poursuit, l'acide oxymaléique devra donner le corps C^2H^2O ou méthylcarbonyle qui devait être une acétone, et l'acide dioxymaléique un dérivé acide, le composé $C^2H^2O^2$ ou méthylcarboxyle. L'acide oxymaléique fut obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide, fraîchement préparé, sur l acide bromomaléïque. Cependant l'existence de cet acide fut mise en doute ; Scherks ne put l'obtenir et Bourgoin était peu affirmatif, en raison de la faible quantité de produit qu'il avait à sa disposition ; toutefois l'analyse du sel d'argent lui avait donné des résultats conformes à la théorie. L'électrolyse de ce nouveau dérivé ne donna pas les résultats qu avait espérés son auteur, car ce fut de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique qui prirent naissance, mais non du méthylcarbonyle. Il ne fut fait qu'une seule expérience, ce qui ne permet pas de tirer des conclusions définitives. Quant à l'acide dioxymaléique préparé par l'action de la chaleur sur le dibromomaléate d'argent, il fut obtenu en quantité suffisante. Hendrixson chercha à l'obtenir en partant d'un acide maléique dibromé provenant de l'acide mucobromique, mais il n'obtint que de l'acide carbonique et de l'acide acétique, et contesta les résultats de Bourgoin qui maintint ses conclusions, car il avait eu à sa disposition assez d'acide pour faire des déterminations ne laissant aucun doute sur sa nature. L'électrolyse de ce corps ne fut pas faite.

A ces recherches très importantes, il convient de joindre celles qui eurent pour but les dérivés de l'acide pyrotartrique. Nous avons vu plus haut comment l'acide maléique dérivait de l'acide succinique et constituait le premier type d'une série d'acides incomplets parallèle à la série succinique ; l'acide pyrotartrique et les acides de la série ita, citra et mésaconiques ne devaient-ils pas présenter une analogie pareille ?



$C^4H^6O^4$
Acide succinique
$C^5H^8O^4$
Acide pyrotartrique



$C^4H^4O^4$
Acide maléique
$C^5H^6O^4$
Acides de la série aconique

En effet, les acides ita, citra et mésaconiques donnent de l'acide pyrotartrique quand on les traite par l'amalgame de sodium. Sous l'influence de l'acide bromhydrique ou du brome, ils donnent des dérivés de l'acide pyrotartrique, et réciproquement, si on enlève de l'acide bromhydrique à ces derniers, ils engendrent des acides aconiques. Du reste, les relations vont bien plus loin. Le pyrotartrate de calcium donne de l'acide bromocrotonique, l'acide bromocitraconique produit le même dérivé crotonique. L'acide itaconique peut s'obtenir par l'action de l'éther β-chloro-β-crotonique sur le cyanure de potassium et par distillation sèche de l'acide itadibromopyrotartrique. On prépare l'acide citraconique en partant de l'acide oxypyrotartrique. Quant à l'acide mésaconique, il peut s'obtenir en soumettant l'acide citra ou mésadibromopyrotartrique à l'action du cuivre et de l'iodure de potassium ; de plus, en faisant bouillir l'acide mésadibromopyrotartrique avec de l'eau on obtient l'anhydride bromocitraconique de Kékulé.

En traitant à froid une solution d'acide citradibromopyrotartrique par de l'oxyde d'argent, Bourgoin a préparé l'acide bromocitraconique. Si la température s'élève, il y a production d'acide bromocrotonique. En opérant à 133-134° en présence d'un excès de brome, le même acide donne de l'anhydride bromocitraconique, mais si l'on chauffe trop, il se forme du bromhydrate d'éthylène tribromé. Ce dernier corps est celui qui prend surtout naissance au lieu de tétrabromure d'allylène ou un isomère, comme l'indique la théorie, lorsque l'on cherche à préparer l'acide tribromopyrotartrique par la méthode de Lagermack, ainsi que l'a démontré Bourgoin. Cependant, le citradibromopyrotartrate d'argent, sous l'influence de la chaleur, donne de l'allylène. Enfin, si l'on sature à demi par la potasse caustique une solution d'acide bromocitraconique, on obtient un nouvel acide $C^5H^4O^4$ (Bourgoin).

En somme, Bourgoin a établi, d'une façon formelle, les relations existant entre l'acide succinique et les dérivés maléiques ; il a, en outre, montré les rapports étroits existant entre l'acide pyrotartrique et les acides ita citra et mésaconique. Il existe donc deux séries d'acides, les uns complets et incomplets dérivant directement de l'acide succinique ; les autres, tous incomplets, dérivant de l'acide pyrotartrique. Or, ce dernier s'obtient, soit par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique, soit synthétiquement par la méthode de Conrad au moyen de l'éther β acétosuccinique, soit par celle de Krassner au moyen de l'α-méthylacétosuccinate d'éthyle. On peut donc dire que l'acide succinique est la base de tous ces acides.

Continuant ses recherches sur les acides gras, il indique un procédé simple et pratique de préparation de l'acide malonique qui est devenu le point de départ de la synthèse d'un grand nombre d'acides homologues monobasiques ; de plus, il démontre que l'action ultime du brome sur cet acide malonique donne du bromoforme.

Ce furent là les travaux les plus importants de Bourgoin. Il publia encore un certain nombre de notes relatives à la chimie organique et à la chimie pharmaceutique. Nous devons citer les mémoires suivants en dehors de ceux publiés sur diverses électrolyses :

« Sur l'identité du diméthyle avec l'hydrure d'éthylène. »

« Faits pour servir à l'histoire de l'acide azotique. »

« Note sur la purification de la cérébrine. »

« Sur la préparation et le point d'ébullition de l'éthylène perchloré. »

« Recherches sur le propylène normal » (en collaboration avec Reboul).

« Sur la solubilité de quelques acides organiques dans l'alcool et dans l'éther. »

« Sur la courbe de solubilité de l'acide salicylique dans l'eau. »

« Sur la courbe de solubilité de l'acide benzoïque. »

« Action du cyanure de potassium sur le trichloracétate de potassium. »

Dans ce travail, Bourgoin démontre qu'il se forme du chloroforme en proportion presque théorique.

« Détermination de la solubilité de l'iodure mercurique. »

On sait que l'iodure mercurique est, d'après Koch, l'antiseptique le plus puissant, mais, ce sel est très peu soluble. Dans les opérations chirurgicales sur les yeux, il fallait trouver le moyen de dissoudre ce corps sans l'emploi de l'iodure de potassium. C'est dans le but de donner une formule d'antiseptique constante et d'application facile que Bourgoin entreprit des recherches sur la solubilité de l'iodure mercurique.

« Analyse d'une eau minérale phosphatée », publiée en collaboration avec Chastaing. Cette eau est la première qui, à cette époque, fut reconnue contenir des phosphates.

Parmi les travaux qui s'adressaient à la chimie pharmaceutique, citons :

« Recherches chimiques et pharmaceutiques sur le séné de la Palthe », en collaboration avec Bouchut.

« Sur la nature complexe de la cathartine. »

« Découverte d'un alcaloïde dans le Boldo, plante de la famille des Monimiacées. »

Au milieu de ces travaux, Bourgoin ne négligeait pas ses fonctions de pharmacien des hôpitaux et de professeur. Membre de la Commission du Codex, il travailla avec toute la compétence qu'on lui connaissait à la révision de cet ouvrage ; aussi, son opinion prévalut-elle partout où il inter-

vint pour faire apporter les modifications qu'il jugeait nécessaires. Ayant à sa disposition le magnifique laboratoire de la pharmacie centrale des hôpitaux, il put expérimenter les divers modes de préparation des médicaments, juger de leur valeur et élimina un certain nombre d'entre eux qui lui paraissaient mauvais ou insuffisants. Il publia à ce sujet diverses notes sous la rubrique « Contribution à l'histoire d'un nouveau codex. » Il étudia comparativement, entre autres choses, l'influence de la gomme et de la mie de pain dans la préparation de la décoction blanche, et démontra, contrairement à l'opinion de Soubeyran, que la mie de pain, pas plus que la gomme, ne peut faire entrer en dissolution une quantité appréciable de phosphate de chaux, mais que les deux substances réunies assurent la stabilité de l'émulsion et augmentent la quantité de sels calcaires dissous ; que la préparation renferme de l'acide phosphorique dissous lorsqu'on remplace la corne de cerf par le phosphate de chaux.

Indépendamment de ces mémoires originaux, Bourgoin laisse plusieurs publications, parmi lesquelles nous citerons :

« De la pulvérisation des liquides médicamenteux » (Thèse inaugurale pour le doctorat en médecine).

« De l'isomérie » (Thèse pour l'agrégation en médecine, section de chimie).

« Des alcalis organiques » (Thèse pour l'agrégation de l'École de pharmacie).

« Du blé et de sa valeur alimentaire en temps de siège et de disette. »

« Sur l'alimentation des enfants en temps de siège. »

« Sur la valeur alimentaire de la viande de cheval. »

« Principe de la classification des substances organiques » (Thèse pour l'agrégation en médecine, section des sciences physiques).

« De l'atomicité comme principe de classification. » Ce mémoire lui attira de violentes critiques. Homme de laboratoire, expérimentateur avant tout, Bourgoin n'acceptait que les faits, et il lui répugnait d'admettre des théories fondées sur des conceptions qu'il considérait comme trop vagues et parfois en contradiction avec l'expérience. Aussi, attaqua-t-il avec véhémence la théorie de l'atomicité ou capacité de saturation des éléments qui devaient, pour se plier à la théorie, avoir des atomicités variables. Pour lui, l'atomicité devait être constante. Il n'admettait pas que l'atome fût représenté, tantôt par un volume, tantôt par un demi-volume, tantôt par deux volumes Il n'y avait qu'une atomicité possible et réelle, l'atomicité de substitution, comme celle des alcools par exemple, dans lesquels il y a une, deux ou trois molécules d'eau remplaçables par une, deux ou trois molécules d'un acide quelconque. Suivant le nombre de molécules substituables, l alcool est mono, di ou triatomique. Il répondit aux attaques que lui valut son mémoire par un nouvel article « sur lathéorie atomique » en disant qu'il n'admettait pas que les poids atomiques fussent proportionnels aux densités gazeuses par la raison bien simple qu'il ne croyait pas plus aux atomes des atomistes qu'à la théorie atomique elle-même. Cette dernière était pour lui une théorie arriérée, pleine de contradictions, qu'on n'avait pas même su ou pu mettre à a hauteur des récents progrès de la science C'est ainsi, dit-il, pour ne citer qu'un exemple, que la thermochimie est restée pour elle à l'état de lettre morte.

M. Bourgoin, en écrivant ces lignes, ne pouvait prévoir sans doute que la thermo-chimie n'est nullement en contradiction avec la théorie atomique. Comme preuve, on peut rappeler la formule prismatique du Benzène qui donne, d'après Thomsen, des quantités de chaleur de formation de ce corps presque identiques à celles déterminées directement par Berthelot ; il ignorait aussi que ce dernier, longtemps adversaire de la théorie atomique, s'est vu dans la nécessité de l'accepter pour expliquer certains faits mis en lumière par la thermodynamique, tels que, par exemple, ceux relatifs à la formation de la trinitrogranidine et à ses propriétés explosives. Certes, la théorie atomique n'a pas la prétention d'être absolue, mais elle est préférable à la théorie équivalente qui n'explique rien. Il eût été bien intéressant de voir comment ses partisans auraient pu expliquer les nombreuses isoméries de la série grasse et surtout de la série aromatique. Du reste, en Allemagne, la théorie atomique fut acceptée avec enthousiasme et c'est grâce à elle que ce pays a pu réaliser d'immenses progrès en chimie et produire des savants de premier ordre. Toutes les autres nations l'adoptèrent et ce ne fut que contraints et forcés par l'exemple des étrangers, que nous l'avons admise définitivement. Les efforts de Würtz, de ses élèves et partisans n'ont pas été inutiles. Oui, nous acceptons aujourd'hui la théorie atomique au moment où elle a donné tout ce qu'elle pouvait, et où elle est en train de céder la place à la stéréochimie. Cette dernière explique facilement un grand nombre d'isoméries dont la théorie atomique ne pouvait rendre compte. Née chez nous à la suite des travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire, elle a passé à l'étranger où elle est, dans quelques pays, enseignée officiellement, alors que chez nous elle n'est connue que de quelques-uns.

Mais revenons à notre analyse des travaux de Bourgoin. Nous avons exposé les nombreuses recherches qu'il avait faites, voyons quel fut son rôle comme professeur.

Ce fut, on peut le dire, un professeur brillant. Son cours, exposé d'une façon claire, et dans lequel abondaient les faits et les aperçus nouveaux, était suivi assidûment par de nombreux

élèves. Aimant sa profession, il éprouvait du plaisir à rappeler à ses jeunes auditeurs les devoirs qu'ils auraient à remplir une fois reçus et diplômés. Il ne manquait jamais, à l'ouverture de son cours, de lier l'histoire de la pharmacie aux développements des sciences naturelles et surtout de la chimie, en rappelant les noms de Scheele, Baumé, Lémery, Rouelle, Sertuerner, Parmentier, Vauquelin, Robiquet, Pelletier, Caventou, Balard, Bussy, Sérullas, Millon, Commaille, Gerhardt et tant d'autres qui ont disparu ou qui vivent encore.

Ennemi de l'antique polypharmacie, de ses formules et de ses associations incompréhensibles, il voulait ramener tout à la plus extrême simplicité et ne laisser aucun mode de préparation des médicaments qui n'eût sa raison d'être et qu'il ne fût possible d'expliquer. Pour lui la pharmacie galénique, qui touche par tant de côtés à la chimie organique, devait suivre les progrès de la science. Aussi ne s'en tenait-il pas, comme ses prédécesseurs, à une simple description des modes opératoires, mais s'étendait-il sur l'étude des principaux corps qui constituent la partie essentielle des préparations. C'est au laboratoire, disait-il, que l'on apprend à manipuler, et c'est au cours que l'on doit apprendre la théorie des opérations. Ce cours, sous le nom de *Traité de pharmacie galénique* a eu deux éditions et fait autorité en la matière.

Au milieu de ses nombreuses occupations, Bourgoin trouva le moyen de publier un certain nombre de livres, d'abord, un *Traité de toxicologie*, puis, différentes monographies dans l'Encyclopédie chimique de Frémy, à la rédaction de laquelle il contribua pour une part considérable. Plusieurs ouvrages, tels que ceux relatifs aux *carbures d'hydrogène*, aux *aldéhydes acétones*, quinones et carbonyles, aux *acides organiques*, aux *alcalis organiques artificiels*, portent son nom, et témoignent de sa puissance de travail. Mais dans l'œuvre de Frémy, ce n'est point là que s'est borné son rôle. Frémy s'était reposé sur lui de tout ce qui ressortait du domaine de la chimie organique, et lui en avait confié la direction, direction quelquefois difficile à cause du tact qu'elle exigeait.

C'était à Bourgoin qu'il appartenait de trancher en dernier ressort les nombreuses difficultés qui surgissent toujours dans l'exécution d'une aussi colossale conception. Cette tâche, devant laquelle beaucoup auraient reculé, Bourgoin la remplit, sans éveiller la moindre susceptibilité, sans même paraître en ressentir la moindre fatigue. Bien plus, lorsque, sous la direction de Berthelot, la publication de la grande Encyclopédie du XIXe siècle fut décidée, il accepta encore d'être chargé de la rédaction des articles de pharmacologie.

La mort l'a surpris dans l'exécution de ce nouveau travail qu'il considérait comme un délassement ; mais si c'est là que s'arrêtent les services que Bourgoin rendit à la science, ce ne sont pas les seuls dont le pays lui soit redevable. A côté du savant il y avait l'homme, et celui-ci, comme le savant, a donné l'exemple d'une vie bien remplie.

Doué d'une puissance de travail énorme, mais doué à un aussi haut degré de l'amour de son pays, Bourgoin trouva, dès son arrivée à Paris, de solides amitiés dans la jeunesse studieuse et éclairée des dernières années de l'empire. Il vécut dans l'intimité de Gambetta, d'Asseline, et de tant d'autres dont les noms appartiennent désormais à l'histoire.

Ceux qui l'ont peu connu ne peuvent se figurer les qualités de cette âme d'élite. D'un abord froid et difficile, semblant porté même à exagérer les difficultés d'entrée en matière, par une sorte de coquetterie qui lui permettait, se montrant ensuite sous son véritable jour, de se faire apprécier davantage, Bourgoin était le meilleur et le plus sympathique des hommes. Jamais les conseils et les encouragements ne manquaient à ceux qui s'adressaient à lui ; il suffisait de lui témoigner un désir pour qu'il se mît à même de le satisfaire. Rendre service lui paraissait si naturel qu'il semblait ensuite ne plus se souvenir de toute la peine qu'il s'était donnée, de toutes les démarches qu'il avait dû faire. Et cependant, pendant les dernières années de sa vie, combien de fois eût-il eu raison de se plaindre, et combien sa patience a-t-elle été mise à de rudes épreuves !

Sollicité de quitter la retraite scientifique et professionnelle dans laquelle il se complaisait, et dont ses amis avaient essayé en vain de le faire sortir, pour se présenter à la députation dans le département des Ardennes, Bourgoin vit dans cette demande un devoir à remplir. Il se présenta et fut nommé à une majorité inespérée. Dès lors, l'homme qui n'avait jamais rien demandé ni pour lui, ni pour les siens, se vit obligé de solliciter pour les autres. Plus facilement que bien d'autres, il fit aboutir les revendications qu'il avait prises en main ; mais toujours celles-ci étaient justes. Il sacrifiait tout à ce qu'il savait être la vérité, à ce qu'il considérait comme le devoir; peu importaient ensuite les conséquences.

Une pareille manière de faire, aurait pu lui attirer des rancunes, lui susciter des inimitiés. Il n'en fut rien cependant. L'honnêteté se lisait en trop gros caractères dans cette nature si puissante et si franche pour qu'il fût possible de lui en vouloir, et sa force morale fut toujours assez grande pour le mettre à l'abri des injustes critiques.

C'est au savant, c'est au citoyen, qui apportait à la Chambre une note si hautement appréciée, c'est au travailleur infatigable, c'est à l'ami regretté, que le *Moniteur scientifique* apporte ici ce dernier hommage.

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger.**

PLATINOTYPIE

Le baron Hübl (1) a proposé d'ajouter, dans la préparation du papier au platine, 5 % d'oxalate de plomb à la solution d'oxalate de fer employée ordinairement. Cette addition aurait pour but de faciliter la réduction par les rayons lumineux. Le papier recouvert de cette nouvelle liqueur se développe avec une solution d'orthophosphate de potassium.

M. Bauk (2) a décrit un autre mode de préparation de papier contenant à la fois du platine et de l'argent. D'après l'auteur, on trempe du papier de rives, épais, dans la solution suivante :

Oxalate de fer et d'ammonium	20 grammes
Eau	100 »
Solution de chloroplatinite de potassium à 2 %	5 cent. cubes.

Une fois sec, le papier peut être exposé. On le développe avec :

Eau	250 grammes	Citrate de fer et d'ammonium . . .	2,5
Azotate d'argent	1 »	Solution de bichromate de potassium	
Acide citrique	1 »	à 10 %	10 gouttes
Acide oxalique	0,5		

On lave ensuite l'image et on la fixe dans le bain suivant :

Eau	200 cc.
Ammoniaque	4 gr.
Citrate de sodium	4 gr.

On peut donner aux épreuves au platine un ton brun en les plongeant dans le renforçateur (3) à l'urane dont voici la composition :

a	azotate d'urane	1 gramme	*b*	ferricyanure de potassium .	1 gramme
	eau	100 »		eau	100 »

Pour l'usage, on prend 50 centimètres cubes de *a*, 20 centimètres cubes de *b* et l'on ajoute à ce mélange 50 centimètres cubes d'acide acétique.

M. Kühn (4), en remplaçant les sels de platine par des sels de palladium, a pu préparer un papier qui, développé à chaud, donne des tons bruns. L'auteur a varié les tons en employant des mélanges des sels des deux métaux en proportions diverses.

D'après M. Pockham (5) on peut varier le ton des épreuves en les faisant séjourner dans un bain formé en versant dans un litre d'eau 4 centimètres cubes de la solution suivante :

Eau chaude.	140 cc.
Cachou	7 gr.

On laisse en contact pendant 3 à 4 minutes, on décante, puis on ajoute 28 centimètres cubes d'alcool.

PHOTOGRAPHIE DES COULEURS

D'après des renseignements récents, les Américains utiliseraient depuis quelque temps la chromo-photographie pour le tirage des affiches ; les épreuves seraient obtenues au moyen du procédé aux trois mono-chromes.

M. Vincent Elsden (6) recommande pour former les écrans colorés les solutions suivantes :

Pour le violet	solution concentrée de chlorure cuivrique . . .	7 cc.
	eau	17 »
	ammoniaque.	3 »

On filtre et on verse dans

Méthylviolet B en solution concentrée.	3 »
Fuchsine	5 »

Pour l'orangé	solution concentrée de chlorure de cobalt	15 cc.
	eau.	35 »
	bichromate d'ammonium	25 »
	ammoniaque.	2 »
Pour le vert	solution de sulfate de nickel.	

Ces liqueurs sont introduites dans des cuvettes à face parallèles en glace épaisse de 1/8 de pouce anglais.

(1) *Dinglers Journal*, 1897, page 92. — (2) *Id.*, 93. — (3) *Id.* — (4) *Loco cit.*, 93. — (5) *Loco cit.*, 96. — (6) *Loco cit.*, 96.

HÉLIOGRAPHIE, AUTOTYPIE

M. Classen (1) de Saint-Pétersbourg, a breveté un procédé pour préparer les plaques sensibles à la gélatine bichromatée. L'invention consiste à recouvrir la glace d'une couche de résine avant d'appliquer la gélatine. On produit ainsi une surface d'un beau grain très adhérente et qui peut recevoir plusieurs préparations.

M. Albert (2) a proposé de remplacer le verre trop fragile par de l'aluminium. Voici comment il procède : on lave les lames de métal avec de l'ammoniaque étendue d'eau et on les sèche avec un linge (les plaques déjà employées sont aplanies à la presse et baignées dans l'eau acidulée au 1/30 de son volume d'acide sulfurique pour les débarrasser de la gélatine). Il est bon, pour faciliter l'adhérence, de frotter la surface avec de la bière que l'on additionne de silicate de soude exempt d'alcalis caustiques. On doit rejeter, comme donnant une image défectueuse, les plaques déchirées ou bosselées.

Ces plaques d'aluminium doivent être d'un usage assez délicat, étant donné l'altérabilité du métal au contact des alcalis et des sels alcalins.

Un moyen d'obtenir par l'héliographie des images ayant l'aspect de la gravure est indiqué par M. Moses (3). La manière de procéder est fort simple, et l'ensemble des opérations est assez facile pour que les peintres, les architectes et les dessinateurs puissent tirer parti de cette méthode nouvelle. Voici quelques détails donnés par l'auteur : on commence par fixer une feuille de gélatine sur une glace dépolie, au moyen d'une colle insoluble dans l'eau, et l'on recouvre ensuite d'une couche mince et régulière d'un mélange de cire, de bitume et de mastic délayés dans l'essence de térébenthine. C'est sur cette surface, qu'après dessiccation complète, on dessine au burin comme d'habitude, et, quand la gravure est terminée, on passe sur la plaque un pinceau imprégné d'une couleur d'aquarelle, de teinte foncée, broyée avec une solution de bichromate de potassium. En exposant à la lumière, on rend insolubles les parties de la gélatine touchées par le bichromate, et, par suite, les portions insolubilisées se trouvent correspondre à tous les traits du dessin. Il ne reste plus qu'à enlever la couche qui recouvre la gélatine au moyen d'essence de térébenthine et à passer sur le tout une solution aqueuse de glycérine, d'ammoniaque et d'azotate de potassium. Cette solution fait gonfler la gélatine restée soluble et l'image se dégage alors en creux ; il ne reste plus pour le tirage des épreuves qu'à passer le rouleau à l'encre grasse.

M. Hislop a donné un nouveau procédé (4) qui se rapproche du procédé Fischleim au bitume de Judée. Nous allons donner quelques détails sur le mode opératoire.

On commence par pulvériser finement du bitume ou de la résine soit dans un mortier, soit dans un moulin (ce dernier est préférable), puis on tamise la poudre qui doit être très fine. On prépare alors la solution suivante :

Gomme arabique blanche.	60 grammes	Acide chromique	0,7 gr.
Eau	300 »	Sol. sat. de bichromate de potassium.	30 cc.

Quand les substances sont complètement dissoutes, on ajoute à la liqueur suffisamment de résine ou de bitume pulvérisé pour lui donner une épaisse consistance, sans toutefois lui enlever toute fluidité, car la masse doit encore pouvoir couler. Le point délicat du procédé réside dans l'addition, car, suivant que la matière est trop ou pas assez liquide, on s'expose à des mécomptes. Avec un excès de poudre il devient impossible de recouvrir totalement la surface de la plaque sans laisser de petites portions de métal encore visibles. On recouvre alors la plaque de cuivre de cette préparation et on sèche avec une essoreuse ; après dessiccation à une chaleur qui ne doit pas être exagérée, la surface de la plaque paraît mate et sans éclat. On expose alors comme d'habitude, en ayant soin d'observer que le bitume est un peu plus lent que la résine, et l'on procède ensuite au développement. Cette opération se fait de la manière suivante : on verse dans une terrine remplie d'eau suffisamment de sciure de bois blanc pour en faire une bouillie, puis on agite la plaque vigoureusement dans ce mélange ; l'image doit venir rapidement tout en restant très faible. On lave ensuite à l'eau, puis on sèche à l'alcool et l'on passe légèrement à la flamme jusqu'à ce que, vue sous un jour oblique, la couche paraisse brillante. Quand ce résultat est obtenu, on soumet à l'action d'un bain de mordant qui est constitué par une solution de perchlorure de fer diluée. L'attaque se poursuit tranquillement en conservant les demi-teintes. Il est indispensable, pour que le développement puisse être mené à bonne fin, que la dessiccation n'ait pas été trop forte.

PAPIERS POUR LA PHOTOCOPIE

Arndt et Troost (5) ont mis en vente à Francfort sous le nom de « Sepiablitzlicht papier », un papier qui, exposé sous un négatif, donne de bons dessins au trait en brun sur fond blanc. La mixture qui sert à préparer ce papier a la composition suivante :

Eau.	800 grammes	Azotate d'argent	12 à 20 gr.
Citrate de fer ammoniacal . . .	80 à 100 gr.	Acide tartrique.	15 à 20 gr.

(1) *Loc. cit.*, page 93. — (2) *Loc. cit.*, page 93. — (3) *Loc. cit.*, page 95. — (4) *Loc. cit.*, page 95. — (5) *Loc. cit.*, 1897, page 92.

On ajoute à la solution de 10 à 15 grammes de gélatine que l'on a fait dissoudre dans 200 grammes d'eau tiède.

Ce papier se conserve bien et il est cinq fois plus sensible que le papier au cyanofer ; le développement s'effectue avec de l'eau pure.

Valenta (1) se sert du citrate de fer ammoniacal vert au lieu du sel brun que l'on emploie ordinairement pour préparer le papier au cyanofer. D'après lui, le mélange suivant donnerait des résultats très avantageux.

A	citrate de fer et d'ammonium.	12 gr. 5	B	Ferrocyanure de potassium.	4 gr. 5
	Eau	50		Eau	50

On mélange au moment de s'en servir et l'on étend sur le papier. Cette liqueur donne une sensibilité huit fois plus grande que lorsqu'on emploie le sel brun ordinaire.

M. Fisch (2) imprègne une feuille de papier de :

Gomme arabique	25	Bichromate de potassium	7
Eau	100	Alcool	1

Une fois la dessiccation effectuée, on peut exposer à la lumière. Le développement se fait avec de l'eau pure. On recouvre ensuite les épreuves avec un vernis composé de :

Laque blanche	5
Alcool	100
Noir de vignes	15

puis on immerge dans un bain d'acide sulfurique à 2 % dans lequel les portions insolées se dissolvent pendant que le noir vient adhérer fortement au papier.

LES ÉCRANS TRAMÉS

Dans l'illustration des ouvrages techniques il devient chaque jour plus nécessaire de remplacer le dessinateur par le photographe. Quelque habile que soit l'artiste chargé de reproduire un appareil, il laisse presque toujours des détails de côté, et il est préférable de chercher à présenter au lecteur des images conformes à la réalité. J'ajouterai en outre que le prix élevé de la gravure engage les éditeurs à faire usage des procédés d'impression permettant d'utiliser les images de la chambre noire et de tirer sans fatigue un très grand nombre d exemplaires.

Il est impossible de se servir industriellement des positifs obtenus par moyen chimique ; la lenteur de la venue de l'image, son altérabilité et son prix de revient font que, dès le début de la photographie, on a cherché à transformer le cliché en une plaque pouvant recevoir l'encre grasse et subir l'action de la presse. Les solutions du problème sont nombreuses, et je n'en ferai pas l'historique. Je rappellerai simplement que l'on a utilisé avec succès l'insolubilisation de certaines matières déterminée par l'influence de la lumière et que la plupart des procédés sont basés sur les propriétés du bitume de Judée et de la gélatine bichromatée.

Il est difficile, malheureusement, d'obtenir des demi-teintes, et l'héliogravure ne donne de bons résultats qu'avec des dessins noirs et blancs sans modelé. Il est facile de se rendre compte, du reste, de l'impossibilité de reproduire les gris, car, la matière sensible ne pouvant être adhérente à son support que si la couche est totalement insolubilisée, il arrivera fatalement que ces teintes n'impressionneront que la partie supérieure, de sorte qu'au développement la couche en contact immédiat avec la plaque s'en ira et déterminera un vide tout comme s'il n'y avait eu aucune impression.

Les chercheurs n'ont pas voulu abandonner le mode opératoire si commode dont nous venons de parler, ils ont essayé simplement de reproduire des images dont le modèle soit produit par un artifice analogue à celui qui est employé dans le dessin au crayon. Les artistes, comme on le sait, font leurs demi-teintes au moyen de traits ou de points noirs espacés qui, mélangés avec les blancs du papier, se fondent pour l'œil en une teinte grise uniforme.

Une solution pratique a été donnée par l'emploi des réseaux tramés, c'est-à-dire par l'interposition entre l'objectif et la plaque sensible d'une glace portant un quadrillage très fin (40 à 60 traits par centimètre). Ces réseaux sont fabriqués couramment par l'industrie ; tracés d'abord sur papier et photographiés sur collodion, ils sont maintenant gravés directement par une machine spéciale et ce sont ces derniers qui sont les plus employés et donnent les meilleurs résultats.

Disposons dans la chambre noire un de ces réseaux à une petite distance de la surface sensible, exposons et développons. Nous voyons, si l'épreuve est bonne, que le modelé de l'image est venu et en étudiant à la loupe la constitution des teintes, nous remarquons que les grands clairs sont formés par un pointillé très fin, les demi-teintes par un damier, présentant des carrés égaux alternativement blancs et noirs, et les ombres par un pointillé blanc fin sur fond noir, les points blancs occupant une surface d'autant plus faible que la teinte est plus noire. Une épreuve de cette

(1) *Id.* — (2) *Id.* 93.

sorte peut être immédiatement reproduite en photolithographie, zincographie ou photogravure, puisqu'elle ne contient plus que des blancs et des noirs.

Il est bien entendu que, pour régler la distance du réseau à la glace, il faut tenir compte du nombre des mailles de la trame ; il faut en outre donner une exposition suffisamment prolongée, puisque la trame absorbe de la lumière. En thèse générale, si la glace est trop rapprochée du quadrillage, les demi-teintes apparaissent au milieu des mailles du réseau qui sont reproduites de même épaisseur sur toute la surface. Au contraire, si l'éloignement est trop grand, le réseau disparaît dans un gris uniforme.

Pour expliquer les résultats produits par les réseaux quadrillés, il est facile de voir que l'influence de la diffraction est ici tout à fait négligeable, et qu'il n'y a pas lieu d'invoquer les phénomènes de cet ordre, car les franges obtenues ne dépassent pas 1/100 de millimètre.

Le diaphragme fonctionne comme une source lumineuse d'un certain diamètre, et alors chaque trait du réseau projette derrière lui un cône d'ombre et chaque intervalle transparent un cône lumineux. Une pénombre, variable avec le diamètre du diaphragme et la distance de la source à la trame, sépare les deux séries de cônes obscurs et lumineux. En éloignant le réseau de la glace, nous verrons que les mailles qui étaient reproduites très nettement au contact, sans pénombre, deviennent de moins en moins distinctes, car la pénombre empiète alors de part et d'autre. Le quadrillage disparaît totalement, sa présence est seulement indiquée par les variations d'intensité de la pénombre. A une distance plus grande (qui varie avec la grandeur des mailles) la glace est dans la pénombre complè e, plus loin encore ce sont des traits clairs qui correspondent aux traits noir ; on voit donc que le réseau n'aura d'effet utile que s'il est placé entre le contact et la position limite où l'image est régulièrement toute grise.

Le phénomène est compliqué par l'irradiation photographique, c'est-à-dire par ce fait que les molécules de bromure d'argent vivement éclairées deviennent pour les particules voisines de vraies sources lumineuses, de sorte que l'image photographique des lignes blanches sur fond noirs sera plus grande que celle des lignes noires sur fond blanc. Ce phénomène se joint aux variations d'intensité de la pénombre et produit des empiètements de la lumière sur les parties protégées par les ombres des traits noirs.

On ne peut donner numériquement les meilleures conditions pour opérer, qu'après expérience sur les réseaux et les émulsions fournis par l'industrie.

L'auteur (1) de cette théorie a trouvé que la largeur de la pénombre doit être égale à la moitié de celle de l'ombre totale et par conséquent de la lumière, pour obtenir le meilleur résultat final. Cette condition est réalisée quand on a $e = \frac{af}{3D}$, e représentant la distance du réseau à la plaque, a l'épaisseur des traits, f la longueur focale et D le diamètre du diaphragme.

NOUVEAUX MODES DE TRANSFORMATION DES PARANITRODIAMINOTRIPHENYLMETHANES EN FUCHSINES OU EN BASES DES FUCHSINES CORRESPONDANTES

Par **M. Maurice Prud'homme.**

J'ai déjà décrit dans le *Moniteur Scientifique* une méthode de transformation des p-nitrodiaminotriphénylméthanes en fuchsines corrrespondantes (1), qui s'effectue *en milieu acide*, au moyen de la poudre de zinc. Il se forme la parahydroxylamine du diaminotriphénylméthane, que l'ébullition en présence d'un acide minéral convertit en triaminotriphénylcarbinol.

Les méthodes que je vais exposer débutent par un traitement des leucobases nitrées en *milieu alcalin*.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffera au bain-marie, pendant une heure environ :

P-nitrodiaminotriphénylméthane . . .	1 gr.	Eau	80 gr.
Soude caustique à 38°	10 gr.	Alcool	160 gr.

La liqueur se colore fortement.

Le produit de la réaction est isolé à l'état brut par distillation de l'alcool et addition d'eau salée. Il peut, au moyen des agents réducteurs, être transformé en fuchsine ou en base correspondante, suivant qu'on opère en milieu acide ou alcalin (2).

1[re] *Méthode. En milieu acide et à chaud.* — Le corps est dissous dans l'acide acétique étendu et chauffé à l'ébullition. On ajoute par petites fractions à la solution colorée en rouge violacé des quantités appropriées de Na^2S, $SnCl^2$ ou même de Zn en poudre, en suivant la marche de la

(1) Féry. — Comptes Rendus, cxx, 720. — (2) *Monit. Scient.*, 18.6, p. 177 et 505.

(3) Le milieu (soude et alcool) dans lequel se passe la réaction étant légèrement réducteur, si l'on chauffe une vingtaine d'heures, il se forme une certaine quantité de la base de la fuchsine cherchée.

réaction par la nuance que prennent de petits mouchets de soie, plongés quelques instants dans le bain de teinture. La nuance passe du violet sale au rouge caractéristique de la parafuchsine.

Avec la leucobase tétraméthylée la couleur passe du vert au violet de la fuchsine tétraméthylée.

Au lieu d'acide acétique, on peut employer un acide minéral, pris sans excès.

2e *Méthode. En milieu acide et à froid.* — On dissout le corps dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, et ajoute de la poudre de zinc. Après un contact de quelques minutes, on filtre le liquide incolore et on le porte à l'ébullition, ce qui détermine l'apparition de la fuchsine.

Dans ce cas, il s'est formé la parahydroxylamine du diaminotriphénylméthane, qu'on caractérise facilement par ses propriétés réductrices, et l'on retombe sur le procédé que j'ai rappelé au début de ce travail.

Si l'on remplace l'acide minéral par l'acide acétique, il ne faut pas, pour filtrer, attendre la décoloration de la liqueur, mais saisir le moment où elle a atteint son plus haut point de coloration. Avec le dérivé tétraméthylé par exemple, on jettera sur filtre, quand du vert la liqueur aura passé franchement au violet. La réduction se passe comme dans la 1re méthode.

3e *Méthode. En milieu alcalin.* — Au produit brut de l'action de la soude et de l'alcool étendus sur la leucobase paranitrée, non séparé du solvant, on ajoute encore un peu de soude et du glucose, du sulfure de sodium ou de la poudre de zinc, et on chauffe au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, pendant un temps variable avec la nature du réducteur. On filtre dans le cas du zinc, avec lequel on peut aussi opérer à froid, en laissant au contact au moins vingt-quatre heures.

Dans le cas du sulfure de sodium, on ajoute de l'acétate de plomb additionné d'acide acétique, et filtre pour éliminer le sulfure de plomb.

4e *Méthode. Sulfure de sodium.* — Quand le réducteur est le sulfure de sodium, les deux opérations consécutives, action de la soude et action du réducteur, peuvent se confondre en une seule, sans qu'on risque de pousser la réduction jusqu'à la leucobase triaminée. Enfin, on peut même supprimer la soude, et n'employer que le sulfure de sodium seul, qui doit s'hydroliser et agir comme un mélange de NaOH et H^2S.

Leucobase paranitrée	1 gr.	Eau	80 gr.
Na^2S cristallisé	8 gr.	Alcool	160 gr.

Chauffer 12 heures environ.

Cette dernière méthode me semble être la plus avantageuse de toutes, au point de vue du rendement et de la qualité de la fuchsine. Néanmoins, il ne paraît pas qu'on puisse arriver à dépasser le chiffre de 60 °/0 de la théorie, résultat qu'il faudrait attribuer à une réduction partielle de la base en leucobase.

Constitution des fuchsines et de leurs bases. — Le produit brut de l'action de la soude étendue en présence d'alcool sur le p-nitrodiaminotriphénylméthane, dissous dans les acides minéraux sans excès, ou dans l'acide acétique, teint bien le coton mordancé au tannin et à l'émétique en violet bleuâtre ; par l'action de la chaleur, la dissolution se modifie et finit par teindre en un bleu grisâtre. La laine et surtout la soie se teignent parallèlement en tons plus ou moins violacés.

Avec les dérivés tétraméthylé et tétraéthylé, on obtient un vert, qui, après quelques variations de nuances, donne sur coton et sur soie un beau vert jaune.

Les corps obtenus se comportent donc comme des couleurs basiques du groupe des fuchsines, c'est-à-dire que la leucobase paranitrée s'est changée *en carbinol ou en base*, par suite de la migration d'un des oxygènes du groupe AzO^2.

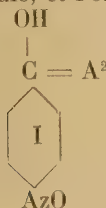
Cette migration a déjà été observée par M. Sandmeyer en opérant dans des conditions analogues sur le p-nitrotoluène.

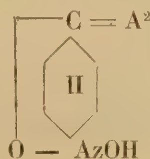
D'autre part, la formation de l'hydroxylamine du diaminotriphénylméthane, dans la réduction à froid par la poudre de zinc et un acide minéral (2e méthode), dénote l'existence d'un groupe AzO ou AzOH.

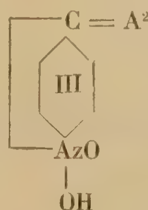
Enfin la transformation par réduction au moyen du zinc et de *l'acide acétique*, montre à la fois l'état de carbinol ou de base, et celui de corps renfermant un groupe AzO ou AzOH réductible en AzH^2.

On verra plus loin que le dosage de l'azote correspond à cette constitution.

On est donc en droit de conclure avec certitude, qu'un des atomes d'oxygène du groupe AzO^2 s'est détaché complètement, ou a changé son mode de liaison avec le reste AzO, qui persiste dans la molécule, et l'on aura à choisir entre les formules suivantes, en posant $C^6H^4 . AzR^2 = A^2$:

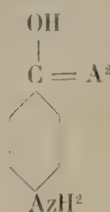




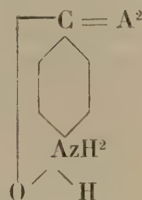




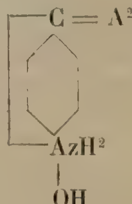
qui, par réduction, donneront pour les bases des fuchsines triaminées :



(Carbinol)

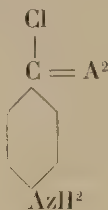


(base de H. Weil)

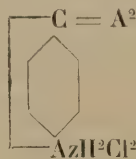




et pour les fuschines :



(Rosenstiehl)



(Fischer)



(Nietzki)

Tous les savants qui se sont occupés des bases des fuchsines sont d'accord pour leur dénier la constitution d'oxyammoniums. Ce serait du reste admettre la migration de l'hydrogène méthanique sur le groupe AzO^2 Nous éliminerons donc *a priori* les formes III et IV.

Reste à choisir entre la formule I d'un p-nitrosocarbinol et la formule II d'un composé analogue à une quinone oxime. En réalité, dans l'action de la soude et de l'alcool étendus sur les p-nitrodiaminotriphénylméthanes, les deux corps se forment à la fois, et ils sont faciles à séparer, à l'état cristallisé, au cas particulier du dérivé tétraméthylé.

On chauffe au bain-marie, avec réfrigérant ascendant :

Leucobase tétraméthylée	1 gr.	Eau	80 gr.
NaOH à 38 degrés	10 gr.	Alcool	160 gr.

le temps nécessaire pour arriver à la dissolution complète de la leucobase, soit une heure à une heure et demie.

On filtre bouillant et laisse reposer 24 heures. La liqueur s'est remplie de cristaux rouges, qu'on jette sur filtre, et qu'on lave à l'eau distillée, pour éliminer la soude. On obtient ainsi une poudre rouge, qui a l'aspect du minium.

Quant au liquide alcoolique, isolé des cristaux rouges, au bout de quelques jours, il laisse déposer de petits cristaux jaunes, qu'on sépare par filtration de l'eau-mère. Celle-ci, étendue d'eau et additionnée de sel marin, livre, à l'état du poudre jaune, ce qui n'a pas cristallisé.

Le corps rouge brunit à 85° et est complètement fondu, avec décomposition partielle, entre 100° et 105°. Les cristaux jaunes fondent sans décomposition à 142°-143°. Soumis à l'action des agents réducteurs, en liqueur acide ou alcaline, suivant une des quatre méthodes indiquées dans la première partie de ce travail, les deux corps donnent finalement naissance au violet de fuchsine tétraméthylée.

Ils réagissent l'un et l'autre sur les phénols ou sur les amines aromatiques, en donnant les mêmes matières colorantes.

Le dosage de l'azote pour le corps rouge a donné :

	Trouvé	Calculé pour $H - C \begin{cases} C^6H^4.AzO^2 \\ (C^6H^4.Az\ (CH^3)^2)^2 \end{cases}$
Az °/₀	11,12	11,20

c'est-à-dire la teneur même en azote du corps dont on est parti.

La seule différence notable qui se manifeste entre le corps rouge et le corps jaune réside dans la manière dont ils se comportent vis-à-vis des acides.

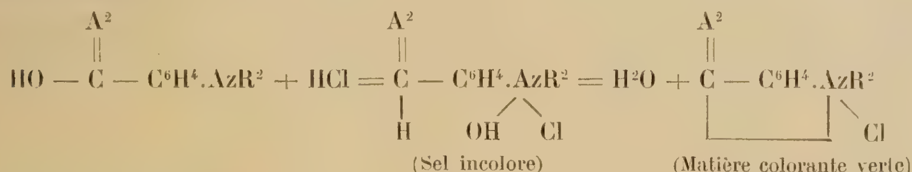
Le corps rouge se dissout dans les acides minéraux étendus ou dans l'acide acétique concentré en un bleu magnifique, surtout en présence d'alcool. Cette solution bleue teint médiocrement la soie et le coton mordancé au tannin en un bleu grisâtre. Chauffée, ou abandonnée à froid à elle-même, elle se modifie lentement, et donne, comme terme ultime, un beau vert jaune, qui teint très bien.

Le corps jaune se dissout dans les acides, mais la solution est presque incolore et demande à être chauffée pour se colorer en un vert jaune dont la nuance ne varie pas, l'intensité seule de la coloration augmentant jusqu'à un maximum avec la durée du chauffage. Ce vert est le même que le produit de transformation ultime du corps rouge (1).

Je crois que le corps jaune correspond à la formule I, et le corps rouge à la formule II, et je vais développer l'interprétation qui me semble la plus conforme aux faits.

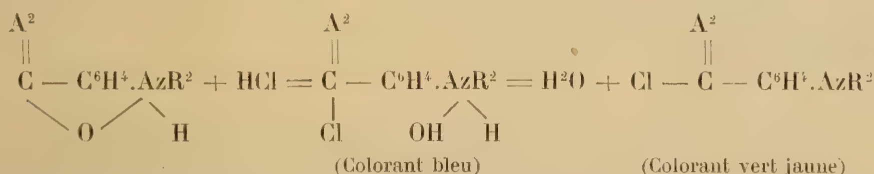
Jusqu'à ces derniers temps, on admettait que les bases des fuchsines, obtenues en précipitant celles-ci par la soude caustique, sont des carbinols. Seul, M. Hugo Weil leur a assigné, à la suite d'une série d'expériences personnelles (2), la constitution que j'ai indiquée à son nom, et à laquelle j'ai été amené logiquement, en écrivant le terme de réduction de la formule II.

Les partisans de la formule que MM. E. et O. Fischer ont adoptée pour les fuchsines, admettent que les diaminotriphénylcarbinols, traités par les acides étendus, donnent d'abord un sel incolore, et que le sel coloré ne se forme qu'avec la liaison du carbone méthanique et d'un azote, ce qui se traduit ainsi :



(Sel incolore) (Matière colorante verte)

mais comme le corps rouge ne donne pas de sel incolore, l'action de l'acide doit se formuler autrement dans son cas :



(Colorant bleu) (Colorant vert jaune)

c'est-à-dire qu'on retombe sur la formule de M. Rosenstiehl pour les fuchsines.

Le reste acide se fixant immédiatement sur le carbone central, la coloration doit apparaître au même instant, mais on conçoit qu'elle diffère avec $C^6H^4.AzR^2.OH$ et $C^6H^4.AzR^2$, et qu'on obtienne successivement un bleu, médiocre colorant, et un vert jaune, bon colorant.

Il est presque inutile de faire observer que OH et H étant fixés sur le même Az, la formation de H^2O est plus compréhensible, que quand OH est fixé sur Az et H sur le carbone central.

Dans le cas du carbinol (corps jaune), la dissolution dans les acides se fait comme pour les leucobases, par les aminogènes : si la coloration n'est pas immédiate, c'est que l'hydroxyle du diaminotriphénylcarbinol est moins facilement attaquable à froid que celui des triaminotriphénylcarbinols (fuchsine ou violets), ce qui se conçoit, car on sait que le triphénylcarbinol n'est plus éthérifiable.

En résumé :

1° J'ai montré dans un cas particulier l'existence de deux formes pour les bases des fuchsines. La réduction à froid, en solution alcaline, doit très vraisemblablement, en changeant AzO en AzH^2, respecter ces deux formes, que l'on peut admettre pour les bases de toutes les fuchsines.

2° Les faits relatés dans ce travail confirment la formule attribuée par M. Rosenstiehl aux fuchsines.

3° L'existence de deux formes pour les bases des fuchsines n'est en contradiction ni avec les observations de M. Rosenstiehl (action de l'iodure de méthyle à froid sur les carbinols), ni avec celles de M. H. Weil (action de la p-nitrobenzaldéhyde sur la rosaniline, etc.). Il est probable, que dans ces dernières expériences le carbinol subit une transposition moléculaire.

---

(1) D'après les observations de M. E. Nœlting sur l'action du groupe AzO au point de vue de la couleur, c'est bien un vert qu'on doit obtenir.

(2) *Bul. Soc. Chim.*, 1895, t. XIV, p. 1096.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FORMATION DE L'ALCOOL AMYLIQUE DANS LES FERMENTATIONS INDUSTRIELLES

Par **M. Lucien Gentil.**

(Travail fait au Laboratoire des fermentations à l'Institut National Agronomique).

I

Historique. — La présence de l'alcool amylique ayant toujours été constatée, en plus ou moins grande quantité, dans les produits des fermentations industrielles, la question de savoir si la formation de cet alcool était un produit constant de la fermentation alcoolique, comme l'acide succinique et la glycérine, a excité la sagacité de plusieurs savants.

M. Mærcker, dans son traité sur la fabrication de l'alcool, place l'alcool amylique parmi les produits auxquels la fermentation alcoolique donne toujours naissance.

M. Ordonneau indique l'alcool amylique comme un produit de sécrétion de la levure, aussi s'exprime t-il ainsi en parlant de cet alcool et des alcools supérieurs :

« Ces corps sont produits par la fermentation, car je les ai trouvés dans tous les liquides fermentés par le cerevisiæ ». Il dit également :« Ce tableau fournira des indications spéciales sur les corps qui souillent les alcools commerciaux, et permettra de reconnaître qu'ils sont presque entièrement sécrétés par le mycoderma cerevisiæ qui est exclusivement employé dans l'industrie de la préparation des alcools ». Plus loin encore on lit : « Dans les alcools dûs au cerevisiœ, l'alcool amylique se forme pendant les fermentations tumultueuses. Peut-être en est-il ainsi dans les fermentations des vins ».

MM Maumené, Bouchardat, Lebel et Henninger ont également trouvé de l'alcool amylique dans les vins.

M. Lindet a démontré, dans une communication faite à l'Académie des Sciences (12 janvier 1891), que la proportion d'alcool amylique dans une fermentation de moûts va toujours en augmentant, du commencement jusqu'à la fin de l'opération, et peut devenir très élevée une fois la fermentation terminée ; il dit qu'en face des résultats qu'il a obtenus, il était impossible de conclure que les alcools supérieurs soient uniquement produits par la fermentation normale du sucre, et qu'il faut attribuer à une autre cause la formation de la majeure partie de ces alcools.

Ensuite M. Lindet conclut que l'interprétation de ses expériences le porte à admettre que les alcools supérieurs sont dûs, pour la plus grande partie du moins, au développement d'un organisme microscopique dont l'action se trouve, au début de la fermentation, étouffée par l'action de la levure, et qui reprend son activité quand celle-ci a terminé son œuvre.

M. Perdrix (*Annales de l'Institut Pasteur*), n'a jamais rencontré aucune trace d'alcool amylique dans les cultures de moûts amylacés purs ensemencées de levure pure, mais par contre il en a toujours constaté dans les fermentations produites par un mélange de cultures pures d'amylozyme et de levure ; d'où il conclut : 1° que la présence de l'alcool amylique dans les fermentations industrielles est due aux microbes étrangers qui se développent concurremment avec la levure ; 2° que le microbe amylozyme qu'il a isolé et étudié, se trouvant dans l'eau et possédant la propriété de se développer sur l'amidon, peut trouver sur la fécule, ainsi que d'autres microbes semblables, existant dans l'eau, un milieu favorable à sa vie, et se développer grâce à l'acide carbonique dégagé pendant la fermentation alcoolique en donnant comme produit de l'alcool amylique.

Dernièrement, MM. Kruis et Rayman ont publié l'ensemble de leurs travaux sur les produits de la fermentation alcoolique avec des levures pures dans des milieux stérilisés (1).

Ces auteurs ont trouvé que sur quatorze essais de levures pures ensemencées dans des milieux stériles identiques (moût de bière non houblonné), huit de ces essais avaient donné de l'alcool amylique : d'où ils conclurent à la fin de leur mémoire : « Les saccharomycètes de culture, appliqués dans la fabrication industrielle de l'alcool, possèdent la faculté de produire eux-mêmes, dans des conditions données et sans concours de bactéries, de l'alcool amylique (alcools supérieurs). Ils produisent, dans certains cas, une quantité plus ou moins grande d'aldéhyde acétique, et même le furfurol est le produit de leur action fermentative ».

MM. Kruis et Rayman ont observé,« que la température élevée contribue, pour une certaine part, à la formation de l'alcool amylique, et que dans certains cas, les alcools supérieurs pendant la

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, octobre 1896, p. 713.

fermentation alcoolique doivent être considérés comme une conséquence d'un certain état d'exténuation intégrale de l'organisme ; de leurs essais, il importe de noter que les levures de culture peuvent posséder la faculté de produire à elles seules des alcools supérieurs, et qu'il n'est pas besoin d'expliquer la présence des alcools supérieurs dans les moûts fermentés de distillerie, comme le résultat de l'action exclusive des bactéries anaérobi s. Il reste naturellement à savoir si ce n'est pas la vie et le concours mutuels des levures et des bactéries qui forcent les levures à former des alcools supérieurs, et cela peut être dans certaines conditions seulement ».

D'après les résultats des expériences de fermentation de levures pures dans lesquels MM. Kruis et Rayman ont dosé l'alcool amylique, on serait porté à croire que cet alcool doit se produire dans les premiers jours de fermentation, et qu'il doit se détruire ou disparaître, puisqu'il n'en est plus mention dans les fermentations âgées ainsi que le démontre le résumé suivant de leurs observations :

Numéro de l'expérience	Désignation des Levures	Température de l'expérience	Durée de l'expérience	Alcool amylique pour 100 d'alcool produit
2	Saccharomyces Cerevisiæ L	13 à 25°C	450 jours	— 0 —
4	» » L	15°C	11 jours	— 0 —
5	» » L	16°C	13 jours	0,80 °/₀
7	» » L	35°C	7 jours	0,51 °/₀
8	» » L	38°C	3 jours	1,20 °/₀
9	» » L	26 à 27°C	9 jours	0,40 °/₀
10	» » L	15 à 18°C	32 jours	1,45 °/₀
11	» » L	15°C	60 jours	— 0 —
12	» » P	13 à 25°C	480 jours	— 0 —
13	» » V	13 à 24°C	525 jours	— 0 —
14	» Jörgensen n° 55	27 à 30°C	5 jours	0.50 °/₀
15	» » »	27 à 30°C	8 jours	0,10 °/₀
16	» Mycoderma D	13 à 25°C	365 jours	— 0 —
17	» » B	13 à 25°C	570 jours	— 0 —

Ces résultats seraient en désaccord avec ceux obtenus par M. Lindet, qui a démontré que la proportion d'alcool amylique dans une fermentation de moûts va t ujours en augmentant du commencement jusqu'à la fin de l'opération, et surtout une fois la fermentation terminée.

II

En m'inspirant des travaux de MM. Kruis et Rayman, dont les conclusions ont une grande importance au point de vue de l'industrie des fermentations, j'ai voulu rechercher si la présence de l'alcool amylique dans les alcools bruts était bien un des produits directs de la vie de la levure.

Pour cela, j'ai opéré sur un milieu sucré pur, composé de :

Sucre raffiné.	1350 gr.
Eau de Vanne filtrée	8 lit.
Maltopeptone.	815 cc.

Volume total du liquide à fermenter = 9 litres.

Je n'ai pas voulu, à dessein, me servir de moût de bière, car sa composition est trop complexe, et la présence de l'alcool amylique qui se serait formé aurait pu provenir, non de la fermentation alcoolique proprement dite, mais peut-être d'une transformation d'une ou de plusieurs substances contenues dans le moût ; c'est pourquoi j'ai pris de préférence un moût sucré pur ; les principes azotés solubles et une légère acidité ont été fournis à ce milieu par de la maltopeptone. (La maltopeptone est une infusion concentrée d'eau de touraillons évaporée dans le vide et légèrement acidulée par de l'acide tartrique et de l'acide fluorhydrique. Cette préparation nous a toujours donné d'excellents résultats sur le développement des levures, chaque fois que nous nous en sommes servi). Les matières minérales se trouvaient contenues en assez grande quantité dans l'eau de Vanne qui a servi à la dilution, et dans la maltopeptone.

Ce milieu a été placé dans un grand ballon de 12 litres, fermé par un fort bouchon d'ouate recouvert, pour plus de sûreté, par un cornet en papier fort ; ce ballon a été stérilisé à l'autoclave pendant trois heures consécutives à 130°.

Le ballon stérilisé a été ensemencé après vingt-quatre heures avec une culture pure d'une levûre P recueillie dans une distillerie de betteraves dont voici les caractères :

Levure P. Origine : Distillerie de betteraves. Levure haute, de forme ovale, ayant 7μ5 à 8μ5 de longueur et 2μ5 à 3μ de largeur. Cette levure donne difficilement des spores. Je n'ai pu en obtenir sur bloc de plâtre à la température de 25°C. pendant huit jours, et dans un milieu composé de

craie, d'eau et de bouillon Liebig. Aucune spore ne s'est formée après un délai d'un mois à l'étuve à 25°C.

J'ai choisi exprès cette levure, parce qu'avant de l'avoir isolée et cultivée, elle avait vécu dans les cuves de fermentation d'une distillerie de betteraves, où les flegmes qui en étaient extraits renfermaient des quantités appréciables d'alcool amylique ; cette levure n'était donc pas étrangère au voisinage de cet alcool, et pouvait en produire si telle était sa fonction ; de plus, elle n'était pas trop dépaysée en se trouvant dans un milieu composé de sucre, extrait, lui aussi, de la betterave.

Ce ballon ensemencé fut porté à l'étuve à la température constante du Dr Roux ; l'opération a commencé le 22 mai, et la température a toujours été maintenue à 35°C ; MM. Kruis et Rayman ayant observé que plus la température est élevée, plus il y a formation d'alcool amylique, j'ai voulu, en choisissant 35°C, me trouver dans les meilleures conditions possibles pour obtenir la formation de cet alcool.

Au bout de vingt-quatre heures la fermentation s'est développée, elle fut très active du deuxième au sixième jour, puis elle baissa doucement, et, au bout du dixième jour, on n'observait plus de bulles gazeuses : ce n'est que le seizième jour (6 juin) que l'opération fut arrêtée.

Ce laps de temps de seize jours, pour la fermentation, place l'expérience dans de bonnes conditions, puisque MM. Kruis et Rayman ont toujours observé la formation d'alcool amylique dans les fermentations âgées de moins de trente-deux jours.

Le moût, qui, au début, renfermait 15 °/₀ de sucre, en contenait encore à la fin de l'opération 6,60 °/₀, malgré l'arrêt certain de toute fermentation ; cela doit provenir de ce que cette levure, ne s'accommodant pas très longtemps d'une haute température (35°C) a dû souffrir, conditions très bonnes également pour favoriser la présence des alcools supérieurs, si l'on admet l'hypothèse de la formation de l'alcool amylique comme produit de souffrance de la levure.

En résumé : 1° Choix d'une levure pure P, ayant antérieurement vécu dans un milieu qui avait formé de l'alcool amylique ; 2° souffrance de la levure, par suite d'une température trop élevée ; 3° fermentation de courte durée. Toutes ces conditions sont propices à la formation de l'alcool amylique.

Le 6 juin, le ballon fut ouvert, il avait une bonne odeur vineuse, et le liquide extrait n'était plus que de 8l,350. Cette réduction provient de l'évaporation qui s'est produite pendant la longue stérilisation à l'autoclave (trois heures à 130°), et de l'évaporation d'un peu d'alcool pendant le séjour à l'étuve (seize jours à 35°).

Le liquide fermenté fut versé dans un appareil à distillation fractionnée de Claudon et Morin, et quand tout l'alcool fut distillé, on recueillit encore un litre d'eau distillée pour bien rincer l'appareil, et être sûr que toutes les traces d'alcool amylique étaient bien enlevées ; le liquide alcoolique obtenu fut de nouveau distillé dans un ballon en verre de 5 litres de capacité, surmonté d'un appareil à distillation fractionnée de Lebel et Henninger à six boules avec paniers en platine.

Voici les fractionnements qui ont été faits :

1° Fractionnement jusqu'à 75°C = 3cc,5		5° Fractionnement de 78 à 80°C = 75cc,»	
2° »	de 75 à 78°C = 86 —	6° »	de 80 à 85°C = 45 —
3° »	de 77 à 78°C = 48 —	7° »	au-dessus de 85°C = 80 —
4° »	de 77 à 78°C = 66 —		

La distillation a été arrêtée quand le liquide ne marquait plus rien au compte-gouttes (c'est pourquoi la septième prise est de 80 centimètres cubes).

Le degré alcoolique a été déterminé par l'alcoomètre de Gay-Lussac et variait de 94 à 96°.

Les alcools supérieurs ont été dosés dans chaque fractionnement, en opérant avec toutes les précautions nécessaires, suivant la méthode de M. Duclaux ; l'alcool obtenu à chaque prise a été ramené exactement à 5° Gay-Lussac, et dans tous les cas le compte-gouttes a fourni de nombres variant entre 128, 129, 129 1/2 et 130 gouttes.

On voit donc que, malgré la sensibilité de cette méthode, qui permet d'apprécier sûrement 0,02 °/₀ d'alcool amylique sur un volume de 5 centimètres cubes, c'est-à-dire environ 10 millimètres cubes, tous les résultats obtenus ont été négatifs et n'ont pas permis de déceler de traces d'alcool amylique dans aucun des produits de la distillation fractionnée.

De ces faits, on est amené à conclure qu'il n'y a pas eu d'alcool amylique formé dans cette fermentation alcoolique, ensemencée avec une culture de levure pure dans un milieu parfaitement stérilisé, et en se plaçant dans les meilleures conditions possibles pour l'obtenir.

Il y a donc lieu de rechercher, en dehors du phénomène de la fermentation alcoolique proprement dite, la cause de la production de l'alcool amylique dans les fermentations industrielles ; c'est, du reste, dans ce sens, que concluent les travaux de MM. Lindet et Perdrix.

QUELQUES RÉACTIONS DU PHOSPHAM

Par **M. R. Vidal.**

Action du phospham sur les carbonates alcalins

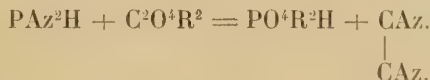
Le phospham PAz^2H mis à une température variant du rouge cerise au rouge blanc en présence de carbonates alcalins donne la réaction suivante :



$$PAz^2H + 2.CO^3R^2 = PO^4R^2H + 2\ CAzOR.$$

c'est-à-dire un cyanate alcalin, en introduisant dans le mélange un réducteur tel que le charbon, on obtient un cyanure alcalin. Si l'on remplace le charbon par le fer, au lieu de cyanure c'est un ferrocyanure qui prend naissance, si au lieu de fer on emploie du soufre c'est un sulfocyanure que l'on obtient.

Les oxalates alcalins chauffés en présence du phospham dégagent du cyanogène par suite de la réaction suivante :



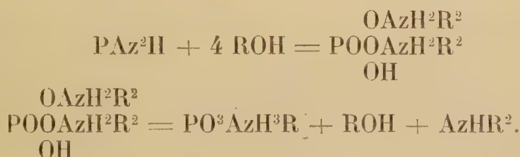
$$PAz^2H + C^2O^4R^2 = PO^4R^2H + \begin{matrix} CAz. \\ | \\ CAz. \end{matrix}$$

Le phospham peut être obtenu pratiquement avec des rendements de 90 % minimum en chauffant du pentasulfure de phosphore mélangé avec du chlorure d'ammonium dans des proportions convenables.

Action du phospham, sur les alcools, phénols et glycols

Les alcools méthylique et éthylique réagissant sur le phospham PAz^2H (1) donnent :

1° une amine secondaire libre et le métaphosphate d'une amine primaire par la réaction suivante :



$$PAz^2H + 4\ ROH = PO\begin{matrix} OAzH^2R^2 \\ OAzH^2R^2 \\ OH \end{matrix}$$

$$PO\begin{matrix} OAzH^2R^2 \\ OAzH^2R^2 \\ OH \end{matrix} = PO^3AzH^3R + ROH + AzHR^2.$$

La seconde partie de la réaction résulte de la destruction pyrogénée de l'orthophosphate diammonique formé en premier lieu. La preuve en est dans la réaction qui s'opère entre le phénol et le phospham, cette réaction ne fournit que de la diphénylamine (90 % environ de la quantité prévue par la théorie).

2° La réaction du phospham sur l'alcool propylique normal est plus complexe car à côté de la propylamine formée on observe une quantité notable d'oxyde de propyle. Dans ce cas on observe donc à côté d'une substitution azotée une déshydratation partielle de l'alcool mis en réaction.

3° Avec le glycol éthylénique le sens de la réaction est complètement changé, on n'observe plus de substitution azotée mais seulement une déshydratation complète. Le phospham en effet, à la température d'ébullition du glycol 210°, enlève à celui-ci deux molécules d'eau, forme de l'orthophosphate diammonique et met de l'acétylène en liberté ; la réaction s'écrit ainsi qu'il suit :



$$2.C^2H^4\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + PAz^2H = PO\begin{matrix} OAzH^4 \\ OAzH^4 \\ OH \end{matrix} + 2.C^2H^2.$$

J'avais espéré dans cette réaction obtenir de l'éthylène diamine, j'opérais en tubes scellés et j'étais très étonné de voir à la température d'ébullition du glycol ceux-ci faire violemment explosion.

J'ai opéré alors dans un autoclave pouvant supporter une pression de 400 kilogrammes par centimètre carré, et j'ai recueilli le gaz formé dans la réaction ainsi que l'orthophosphate diammonique qui était parfaitement cristallisé et très pur.

On peut opérer en vase ouvert en faisant couler le glycol goutte à goutte sur le phospham préalablement porté à la température capable de déterminer la réaction.

---

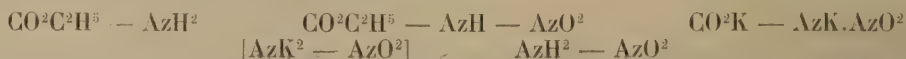
(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 27 avril 91.

SUR L'ISOMÉRIE DES COMBINAISONS AzO^2H^2

Par **A. Hantzsch** (1).

La recherche précédente (*Moniteur scientifique* 1897, p. 336) sur l'*acide hypoazoteux* et sur sa comparaison avec son isomère, la soi-disant *nitramide*, a été suscitée par les mêmes considérations théoriques générales qui, après la découverte des deux sels métalliques des diazoïques $R — Az^2OM$, m'ont conduit à établir la stéréochimie des composés diazoïques. Les mêmes objections, qui ont été faites à la conception primitive qui considérait les isodiazotates isomères des diazotates normaux comme des sels d'une nitrosamine primaire R — AzK — AzO et, par suite, comme des isomères de structure (2), s'appliquent également à la conception des sels nitraminiques primaires RAz^2O^2M et aux nitramines primaires $R — Az^2O^2H$ en accord avec les formules de structure $R — AzK — AzO^2$ et $R — AzH — AzO^2$ et également à la combinaison remarquable $Az^2O^2H^2$ découverte par Thiele qui la considère comme AzH^2AzO^2.

En conséquence des belles recherches expérimentales de Thiele (3), l'uréthane est transformé en nitro uréthane, puis, en nitro-carbaminate de potassium et, enfin, en nitramide conformément aux formules de transformations suivantes :



$$CO^2C^2H^5 — AzH^2 \qquad CO^2C^2H^5 — AzH — AzO^2 \qquad CO^2K — AzK.AzO^2$$
$$[AzK^2 — AzO^2] \qquad AzH^2 — AzO^2$$

La dernière combinaison est, par suite, un isomère de l'acide hypoazoteux, l'isomérie elle-même s'explique par un cas particulier d'une différence de structure purement inorganique.

Les considérations qui ont conduit à considérer l'acide diazobenzénique $C^6H^5Az^2O^2H$ comme ayant la formule hydroxylée $C^6H^5Az^2O(OH)$ à la place de la formule nitraminique $C^6H^5AzHAzO^2$ ne paraissent pas avoir été adoptées par Thiele dans son travail publié depuis, puisqu'elles n'ont pas été prises en considération ; mais elles se sont confirmées partout depuis. Pour les appliquer aux soi-disant nitramines primaires et à la soi-disant nitramide, je vais les condenser d'une manière un peu plus précise dans les deux théorèmes suivants :

1° Les combinaisons non acides CH^4 et AzH^3 ne sont pas transformées en acides par l'introduction de groupes dits négatifs, oxygénés (qui ne sont pas eux-mêmes acides) comme $CO^2C^2H^5$, CO^1AzO, AzO^2, etc. Si des corps de cette nature fonctionnent en apparence comme acides, c'est que ces acides ou leurs sels dérivent plutôt d'un isomère hydroxylé du produit de substitution initial. Des sels de ce genre renferment, contrairement à l'opinion généralement adoptée, le métal lié, non pas au carbure ou à l'azote, mais à l'oxygène.

2° L'isomérie de structure, c'est-à-dire l'existence d'isomères bien différenciés avec des liaisons différentes des atomes n'a jamais été établie d'une façon certaine dans les molécules inorganiques ou dans les molécules organiques renfermant une partie inorganique. Mais, au contraire, on établit nettement l'existence de stéréoisomères nettement différenciés dans des molécules purement inorganiques.

L'existence de sels renfermant le groupe $AzKAzO^2$ serait donc en contradiction avec le premier théorème ; l'existence de l'isomère de structure pour les combinaisons $AzH — AzO^2$; $AzOH — AzOH$ serait donc en contradiction avec le deuxième théorème.

A. — Démonstration du premier principe

Pour des combinaisons carbonées (*dérivés du méthane*). — (*a*) Les combinaisons salines qui dérivent des polycétones ou des éthers d'acide cétonique ou aldéhydique, d'après les recherches les plus récentes de différents savants, ne renferment pas le groupe CO — CHNa, mais bien le groupe C(ONa) = CH, dans lequel le métal est lié à l'oxygène et non pas au carbone. Cela est prouvé par l'isolement des deux isomères de propriétés suivantes :



Cétone vraie (ou aldéhyde)	énol vrai (hydrate)
$— CH^2 — CO$	$— CH = C (OH)$
indifférent	acide (donnant des sels)

b) Les combinaisons salines qui dérivent des nitrométhanes renferment, d'après l'opinion émise, d'abord par Michaël, rendue très vraisemblable par J. U. Nef, non pas le groupe $CHNa — AzO^2$, mais le groupe (CH — AzO)ONa (dont la structure sera indiquée plus bas). Cela est également prouvé par la découverte de deux phénylnitrométhanes isomères.

(1) Liebig. — *Annalen der chemie*, 1896. — (2) *Berichte*, 27, 1702. — (3) *Annales de Liebig*, 288, 267.

Le métal se trouve aussi lié à l'oxygène et non au carbone.



Corps nitré vrai	iso. corps nitré
$C^6H^5 - CH^2 - AzO^2$	$C^6H^5 - CH.AzO - OH$
indifférent	acide (donnant des sels)

B. — Démonstration pour les combinaisons azotées (dérivés de l'ammoniaque)

c) Les combinaisons salines qui ont été, tout d'abord, considérées comme des sels d'une nitrosamine primaire $RAzNa - AzO$ (isodiazotates) correspondent beaucoup plus à la formule $RAz = Az(ONa)$, comme l'admettent les anciens adversaires de ma conception ; ce sont des diazotates et ils renferment le métal lié à l'oxygène et non à l'azote.

Le premier n'a pas été fait directement comme pour les combinaisons carbonées ci-dessus ; car des deux isomères :



Nitrosamine vraie	iso-nitrosamine (diazohydrate)
$R - AzH.AzO$	$R\,Az = Az\,(OH)$

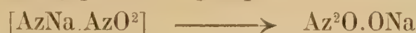
le premier qui, d'après les analogies précédentes, devait être indifférent n'a pu être isolé. Mais la formule hydroxylée de l'*isodiazohydrate* a été établie indirectement par les propriétés des *isodiazosulfonates* $R - Az = AzSO^3Me$ et des *isodiazocyanures* $R - Az = Az - CAz$ qui possèdent les mêmes réactions typiques, mais pas, comme l'hydrate, un atome d'hydrogène mobile et ne peuvent pas, par suite, avoir le type d'une nitrosamine.

d) Le quatrième cas se rapporte aux sels nitraminiques primaires dont il s'agit ici et qui ont été considérés jusqu'ici constamment comme sels de nitramine, proprement dits $R - AzNa - AzO^2$. Mais, puisque dans les trois groupes précédents le métal se rattache toujours à l'oxygène.



$$[H.CNa.CO] \longrightarrow CH = CONa \qquad [H.CNaAzO^2] \longrightarrow H\,(CAzO)\,ONa$$
$$[AzNa.AzO] \longrightarrow Az = AzONa$$

On peut l'appliquer également au quatrième groupe :



$$[AzNa.AzO^2] \longrightarrow Az^2O.ONa$$

C'est-à-dire : les soi-disant sels nitraminiques primaires doivent être, vraisemblablement, considérés comme des sels des diazooxyhydrates aussi bien que les soi-disant sels des nitrosamines primaires doivent être considérés comme des sels des diazohydrates.

Cette formule, établie tout d'abord pour les sels, pouvait s'appliquer également aux nitramines primaires libres, en ayant égard aux relations découvertes par O. W. Schulze et moi pour les nitroparaffines, en particulier, à cause du parallélisme entre les sels phénylnitrométhanes existant sous deux formes isomériques et l'acide diazobenzénique, la soi-disant phénylnitramine uniquement comme jusqu'ici.

Pour le phénylnitrométhane :

I. — $C^6H^5(CH)HAzO^2$ le phénylnitrométhane vrai se comporte comme un corps indifférent.

II. — $C^6H^5(CHAzO)OH$ iso phénylnitrométhane se comporte comme un corps acide.

Par substitution d'Az à CH, il résulte deux phénylnitramines-isomères analogues, $C^6H^5Az^2O^2H$.

I. — $C^6H^5AzHAzO^2$ phénylnitramine vraie se comporte comme un corps indifférent.

II. — $C^6H^5\,Az^2O.OH$ iso-phénylnitramine vraie se comporte comme un corps acide.

Cette isomérie n'existe pas plus dans ce cas que pour les combinaisons $C^6H^5Az^2OH$ (voir le développement relatif au théorème II) ; seulement l'acide *diazobenzénique* seul connu ressemble en tant que substance directement salifiable à l'isonitrométhane acide : il posséderait ainsi la formule hydroxylée II du benzène diazo-oxyhydrate déjà proposée par moi ; elle doit être également admise dans ses sels et a déjà été acceptée comme forme soi-disant tautomère par les adversaires de cette conception (elle ne peut pas être éliminée à cause de l'existence d'un éther $C^6H^5(Az^2O)OCH^3$.)

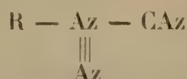
En tout cas, les formules du nitrouréthane $CO^2C^2H^5 - AzHAzO^2$ et du nitrocarbaminate de potassium $CO^2AzK - AzO^2$ sont très vraisemblables, mais nullement prouvées. Mais elles forment une des bases les plus importantes de la conception qui considère la combinaison $Az^2O^2H^2$ qui en résulte, comme la nitramide, $AzH^2 - AzO^2$.

Démonstration du second principe. — La seconde considération contre la formule nitramidique se rapporte à l'hypothèse qui en résulte et qui a été acceptée aussi par Thiele, d'une *isomérie de structure inorganique* entre la nitramide AzO^2AzH^2 et l'acide hypoazoteux $Az(OH) = Az(OH)$, deux combinaisons qui, malgré leur décomposition facile en eau et oxyde azoteux (protoxyde d'azote), se distinguent très nettement l'une de l'autre. Tout d'abord, un rapide coup d'œil historique.

Sous l'empire du rôle important de l'isomérie de structure dans les combinaisons de carbone, on a tout d'abord, comme chacun sait, essayé d'expliquer toute nouvelle isomérie (à l'exception

de l'isomérie optique) par un enchaînement différent des atomes. Seulement, lorsqu'il s'est agi pour d'autres éléments d'isoméries particulières, ne découlant pas à certains égards l'un de l'autre, ces tentatives n'ont pas été suivies de succès ou ont échoué le plus souvent. Ensuite, on a pu prouver beaucoup plus la stéréoisomérie que l'isomérie de structure.

Je rappelle la formule R — CH — AzH attribuée, tout d'abord, aux isooximes vis-à-vis de la
\O/
formule oximique normale R — CH = Az(OH), la formule nitrosaminique R — AzH — AzO attribuée aux isodiazotates vis-à-vis de la formule des diazoïques normaux R — Az = Az(OH) ; enfin, la prétendue isomérie de structure entre les combinaisons stables et instables R — Az^2SO^3Me d'après lesquelles, seules, les premières doivent être des diazosulfates RAz = Az — SO^3Me et les dernières, au contraire, devaient être des diazosulfites R — Az^2O — SO^2Me, la prétendue isomérie de structure entre les cyanures stables et instables d'après laquelle, seuls, les premiers devaient être des diazocyanures R — Az = AzCAz et les dernières, au contraire, des cyanures de diazonium.



Je rappelle encore les dernières tentatives, également malheureuses, d'expliquer l'isomérie entre les diazotates stables et instables RAz^2OMe, non pas comme auparavant, à l'aide de la formule d'isomérie structurale de nature nitrosaminique, mais à l'aide de la formule également structurale de la nature d'un diazonium et, enfin, les formules de structure compliquée de nombreuses combinaisons organiques complexes, toutes ces prétendues isoméries de structure ont cédé le pas à la stéréo-isomérie et, si elles sont encore conservées quelquefois, c'est beaucoup plus par inertie que pour des motifs fondés.

Tous ces faits augmentent la vraisemblance de l'hypothèse que j'ai déjà exprimée : l'isomérie de structure est une sorte d'isomérie très spéciale, applicable aux combinaisons de carbone (et peut-être à celles-là seulement) ; l'isomérie stéréochimique est, au contraire, normale pour les combinaisons des autres éléments : elle constitue, par conséquent, une forme plus générale de l'isomérie.

D'après cela, de tous les enchaînements atomiques que l'on peut imaginer en théorie structurale pour tous les autres éléments il n'y en a qu'un de stable ; tous les autres apparaîtront sous l'action d'autres matières par migration comme des tautomères plus ou moins éphémères. Une différence, très nette et constante dans les molécules inorganiques, doit être vraisemblablement attribuée à une situation géométrique différente dans l'espace pour deux groupements de structure identique.

Les isoméries de structure mentionnées déjà plus haut entre les cétones et les énols, CH^2 — CO et CH = COH et entre les corps nitrés vrais CH^2 — AzO^2 et les isonitrés [CH(AzO)]OH auxquels on peut encore ajouter les isomères découverts par Guthzeit et Marckwald AzH — CO et Az = C(OH) AzH(CS) et Az = C(SH) ne font que confirmer cette manière de voir ; car ces complexes renferment encore l'élément qui engendre l'isomérie de structure : le carbone. Mais, même dans ce cas, ces groupements atomiques se transforment si facilement l'un en l'autre que cette tautomérie, transformée en isomérie, ne peut pas être prouvée d'une manière générale, mais seulement pour quelques substances particulièrement choisies, seulement indirectement par des procédés très délicats.

Il faut, particulièrement, observer dans le cas actuel que l'isomérie de structure déjà instable du nitro éthane correspondant aux groupes CH^2AzO^2 et (CHAzO)OH disparaît en même temps que le carbone, c'est-à-dire avec la substitution d'Az à CH ou, ce qui revient au même, avec la transformation du nitro-éthane en nitramine. Car des deux groupements analogues $AzHAzO^2$ et $(Az^2O)OH$, il n'y en a qu'un qui soit capable d'existence, et il est à peu près certain que c'est le dernier sous la forme de la soi-disant nitramine primaire.

Pour en revenir, maintenant, aux deux combinaisons purement anorganiques $Az^2O^2H^2$ cela serait d'autant plus particulier qu'elles devraient correspondre aux formules AzO^2AzH^2 et AzOH = AzOH d'une structure complètement différente qui correspondraient, non pas comme plus haut, à des groupements atomiques facilement transformables l'un dans l'autre, mais, au contraire, à des formes nettement différenciées. D'après tout cela, l'hypothèse d'une isomérie de structure anorganique paraît au moins délicate puisqu'elle serait sans analogie.

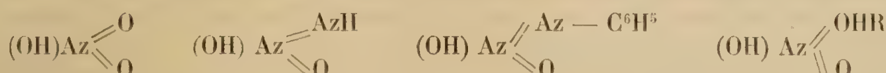
A ceci s'ajoute encore que la formule Az(OH) = Az(OH convient bien à l'acide hypoazoteux, mais pas du tout AzH^2 — AzO^2 à la soi-disant nitramide.

Les raisons d'accepter la formule nitramidique ne paraissent pas emporter la conviction. Elles reposent, essentiellement, sur ce que cet isomère de l'acide hypoazoteux se forme indirectement par *nitration* des corps amidés (uréthane).

Il faut bien avouer que la synthèse ne suffit pas pour la détermination d'un complexe atomique équivoque en soi : d'autant plus que l'analyse y contredit justement par suite de la décomposition

extrêmement facile de la nitramide en protoxyde d'azote et eau : d'après cela, la nitramide apparaît comme un hydrate du protoxyde d'azote. En outre, la formule $AzO^2 = AzH^2$ suppose une formule de structure analogue pour la substance mère ; le nitro-uréthane AzO^2 — AzH — $COOCC^2H^5$.

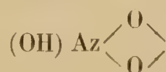
Mais puisque à cette nitramine primaire correspond bien plutôt la formule d'un hydrate OH (Az^2O) $COOCH^3$ la formule correspondante de la nitramide devient invraisemblable. Dans tous les cas, la formule AzO^2AzH^2 n'est rien moins que prouvée. La seconde formule souvent employée comme forme tautomère par Thiele qui fait de la combinaison $Az^2O^2H^2$ l'acide imidoazotique (formule I) se base comme les formules analogues discutées ou admises par Michaël, Nef, Holleman, Bamberger, etc., pour les formes hydroxylées des nitramines primaires (formule II) ou des nitro-uréthanes primaires (formule III) sur la formule connue de la substance mère, l'acide azotique.



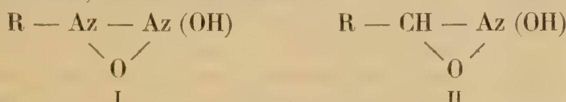
Seulement il faut expressément rappeler que cette formule, image de la théorie dominante de la structure ou de la valence ne peut être prouvée malgré son emploi général. L'hypothèse des groupes préexistants (OH) et AzO^2 qui repose sur des transformations purement chimiques et la liaison de l'hydrogène à un atome d'oxygène déterminé est, eu égard à la dissociation électrolytique en H et AzO^3, au moins plus invraisemblable que l'hypothèse opposée que l'atome d'hydrogène dissociable est, par cela même qu'il est dissocié, fixé non pas à un atome d'oxygène déterminé, mais au contraire en relation identique avec les trois atomes d'oxygène (1).

Ensuite la structure des groupes nitrés — Az⫽O ⫽O qui se trouvent dans les dérivés non dissociables de l'acide azotique (par exemple $C^2H^5O-AzO^2$, $C^6H^5-AzO^2$) ne me paraît pas plus vraisemblable que la structure — Az<O>O> et à la vérité en outre des motifs purement chimiques, à leurs propriétés optiques étudiées par Brühl que je développerai dans un mémoire ultérieur avec l'agrément amical de l'auteur pour une série de combinaisons oxyazotées isomères.

Ainsi, si l'on veut employer une formule de structure régulière, ce qui est commode pour les dérivés de l'acide azotique, il serait convenable d'adopter l'azote trivalent.

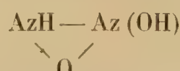


Car les formules dérivées de ce type pour les soi-disant nitramines primaires (formule I) et pour les corps isomères (formule II) sont en meilleur accord avec les recherches de Brühl.



En outre leur oxygène est lié le plus symétriquement possible et enfin elles renferment le noyau triangulaire déjà connu chez les dérivés azoxyques et les Az-éthers des aldoximes. Au contraire les formules indiquées plus haut avec deux doubles liaisons donneraient des nombres beaucoup plus grands pour la réfraction moléculaire ; en outre l'oxygène, malgré la double liaison d'ailleurs si fragile C-Az, s'appliquerait sur un seul atome d'azote et enfin ces formules renfermeraient un groupement atomique qui n'a pas encore été prouvé d'une façon certaine.

D'après cela pour la nitramide il faudrait adopter, de préférence à la formule I indiquée plus haut, la formule suivante.



Enfin les propriétés chimiques de ce corps fournissent également quelques objections à la formule nitramidique : toutes les amides d'acides vrais, même celles des acides monobasiques les plus forts n'ont jamais de réaction acide ; celles des acides faibles sont même légèrement basiques. Ainsi, par exemple, l'acide benzine sulfurique est à peu près aussi puissant que l'acide azotique. La benzine sulfamide n'est pas acide ; la nitramide ne devrait donc pas être non plus acide. C'est cependant un acide de la force de l'acide hypoazoteux. Enfin puisque les formules représentent aussi le mode de décomposition, on devait s'attendre à ce que la nitramide puisse être dédoublée

(1) On peut évidemment appliquer les mêmes considérations à tous les acides oxygénés.

en ammoniaque et acide azotique puisqu'elle fournit effectivement de l'oxyde azoteux et de l'eau. Or, d'après les plus récentes recherches de Van Erp, la nitramide, contrairement à l'hypothèse initiale de Thiele, ne peut pas être transformée en acide azotique, mais d'abord en acide nitreux ; tout au moins la réaction nitraminique est une réaction de l'acide nitreux dont la formation ne peut être directement expliquée par la formule nitramidique indiquée plus haut.

Enfin la solubilité de cette prétendue amide azotique dans l'éther, le benzène, etc. est surprenante vis à vis de l'insolubilité de toutes les amides anorganiques dans les dissolvants organiques ; enfin sa ressemblance avec l'acide hypoazoteux tout au point de vue chimique à certains égards est surprenante aussi.

De tout ceci il résulte que :

La formule nitramidique AzO^2AzH^2 de même que celle des nitramines primaires AzO^2AzHR n'est pas vraisemblable aussi bien à un point de vue général que sur le point d'analogie comme aussi par la considération de la formation des propriétés de ces corps.

A leur place il faut introduire la conception suivante :

La soi-disant nitramide possède comme l'acide hypoazoteux la formule de structure (OH) Az = Az (OH). La nitramide et l'acide hypoazoteux peuvent d'après cela être considérés comme hydrates de protoxyde d'azote, de structure identique et stéréoisomères dans le sens des formules de configuration :



La formule d'hydrate de la nitramide explique tout d'abord sa décomposition directe si facile, et en outre ses propriétés chimiques et physiques, en particulier ses relations de solubilité et sa nature acide incompatible avec la fonction amide d'acide. Son identité de structure avec l'acide hypoazoteux explique enfin la similitude des deux combinaisons comme aspect et dans leurs relations de solubilité non seulement vis à vis de l'eau, mais encore vis-à-vis des solvants organiques; elle explique enfin que les deux combinaisons $Az^2O^2H^2$ sont des acides très faibles à la vérité mais cependant de puissances sensibles et de même ordre de grandeur. D'après cela les deux combinaisons sont chimiquement à peu près de même force que l'acide carbonique $CO(OH)^2$ conformément à la formule $Az^2(OH)^2$ admises pour toutes deux ; elles lui ressemblent aussi à ce point de vue que les trois substances se décomposent facilement en anhydride (CO^2 et Az^2O).

Les deux isomères anorganiques en tant que diazohydrates stéréoisomères (OH) Az = Az (OH) ont en conséquence comme dérivés organiques les plus voisins les hydrates de diazobenzène stéréoisomères $C^6H^5Az = Az$ (OH). D'après les recherches de Hantzsch et Gerilowski, ces derniers sont également des acides faibles et au point de vue de leur énergie peu différents l'un de l'autre.

De même la stabilité des deux isomères $Az^2O^2H^2$ n'est pas aussi différente qu'il aurait dû paraître sans une connaissance plus précise de l'acide hypoazoteux libre. Seulement on trouve une distinction très nette dans leur stabilité vis à vis des alcalis et des acides.

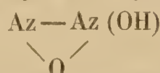
La nitramide est très stable vis à vis des acides ; l'acide hypoazoteux est très rapidement décomposé en solution acide ; inversement la nitramide est extrêmement altérable par les alcalis et l'acide hypoazoteux l'est au contraire très peu. Cependant on peut isoler passagèrement le sel ammoniacal de la nitramide ; et inversement il résulte d'un mémoire précédent sur l'acide hypoazoteux que son sel de sodium primaire $Az^2O^2H^2Na$ est décomposé lentement en solution aqueuse en soude et protoxyde d'azote et que l'acide hypoazoteux libre déflagre avec les alcalis concentrés avec incandescence comme la nitramide. Toutes ces propriétés curieuses s'expliquent encore moins facilement par l'hypothèse d'une isomérie de structure (par la formule AzO^2AzH^2) que par l'hypothèse d'une stéréoisomérie. Ainsi la décomposition particulièrement facile de la nitramide en oxyde azoteux est compatible avec cette hypothèse, car à cet isomère doit vraisemblablement revenir la configuration syn.

On ne peut rien fonder sur ce fait que les deux combinaisons, $Az^2O^2H^2$, quoique stéréoisomères ne peuvent être transformées l'une en l'autre. D'abord, cette impossibilité de transformation a été déjà observée soit pour un grand nombre de corps éthyléniques (par exemple des dérivés triméthyléniques) soit aussi d'après des recherches inédites pour quelques diazoïques. Ensuite il se peut que pour ces diazoïques anorganiques comme pour un grand nombre de diazoïques aromatiques la tendance à la décomposition intramoléculaire soit plus grande que la tendance à la migration intra-moléculaire.

Sous l'hypothèse vraisemblable sinon encore prouvée que la nitramide et les nitramines primaires possèdent bien les formules hydroxylées qu'on leur a attribuées, on peut donner une nouvelle conception au sujet de *la formation de tous ces corps.* On peut développer à ce propos les points de vue suivants :

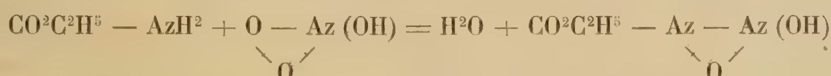
Dans de nombreux complexes atomiques ou combinaisons purement anorganiques (non car-

bonées) le groupement hydroxylé Az(OH) a été prouvé irréfutablement. *Ce groupement, le seul qui ait été sûrement prouvé jusqu'ici,* doit être le seul stable d'après mes développements antérieurs sur l'enchaînement des complexes non carbonés; c'est peut-être même le seul qui soit capable d'existence). Corrélativement et conformément à la tendance invincible à la formation des corps nitrosés vrais, le groupe AzH-AzO se transforme en Az = Az (OH). Au lieu des nitrosamines primaires R — AzH — AzO apparaissent ainsi les diazohydrates R — Az = Az (OH) ou leurs sels ou en d'autres termes les amines primaires ne sont pas tant nitrosées que diazotées. Cela s'applique aux corps du groupe $Az^2O^2H^2$; au lieu du groupe nitraminique primaire AzH — AzO^2, il se produit spontanément le groupe hydroxylé diazoxy.

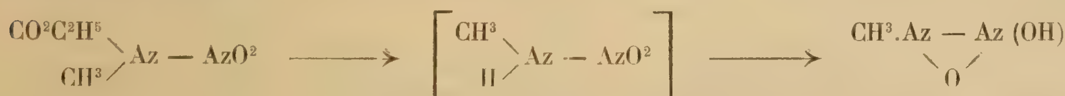


Ou, en d'autres termes : les amines primaires ne sont ni nitrosées ni nitrées ; les formes soi-disant tautomères des prétendues nitramines primaires doivent être identiques avec les substances elles-mêmes.

D'après cela l'équation de formation et la formule du nitrouréthane se présentent sous la forme suivante :



Ce même groupement se présentera enfin, comme seul stable, également lorsque devra se former le complexe AzH AzO^2 initial par remplacement dans la nitramine secondaire vraie d'un atome d'hydrogène au groupe $CO^2C^2H^5$. Ce complexe sera aussitôt transformé en forme hydroxylée. D'après cela on doit interpréter de la manière suivante les remarquables synthèses de Franchimont par exemple celle de la méthylnitramine.



Dès lors, si le nitrocarbaminate de potassium se transforme en nitramide, il en résultera pour celle-ci par dédoublement simple d'anhydride carbonique la formule triangulaire déjà mentionnée antérieurement :

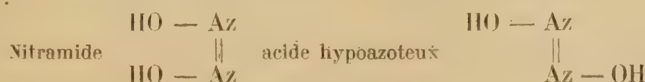


Cette formule correspondrait déjà d'une manière très satisfaisante aux propriétés de la combinaison. Il est cependant plus vraisemblable que seulement la moitié (1) des atomes présents dans le groupement stable Az O.H se transforment complètement en ceux-ci (2) ; et si l'on veut éviter une isomérie de structure inorganique il peut se former un diazohydrate d'une structure complètement symétrique comme équilibre stable de $Az^2O^2H^2$

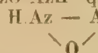


qui, ultérieurement, se décompose comme tel en Az^2O et H^2O. D'après cette conception, la réaction qui s'effectue spontanément en liqueur alcaline apparaît bien plus naturelle que la décomposition soudaine d'une combinaison $Az^2O^2H^2$ ou Az^2O et H^2O.

La question plus éloignée de préciser la *configuration spécifique* des deux combinaisons $Az^2O^2H^2$ considérées comme ayant la même structure doit être tranchée vraisemblablement d'après les symboles suivants :



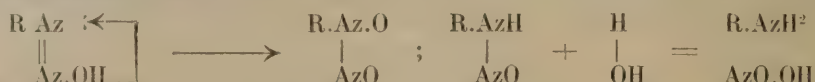
(1) D'après l'observation très intéressante de Thiele (*loc. cit.*, p. 276), le nitrocarbamate donne avec l'eau de l'acide carbonique ensuite le sel $Az^2O^2K^2$ se décompose en potasse et Az^2O. Cette réaction curieuse signifie moins en faveur de l'invraisemblable formule AzO^2AzH^2 que pour susciter l'opinion qu'il se forme tout d'abord le produit intermédiaire



qui éprouve la migration — (HO)Az Az(OH) et est décomposé comme tel.

(2) Hautzsch et Gerilowski. — *Berichte*, t. 29, 744.

Cela est indiqué par les relations des deux combinaisons AzOH = AzOH avec les diazohydrates stéréoisomères $C^6H^5Az = AzOH$. D'abord par leurs propriétés acides : les quatre combinaisons sont des acides faibles ; mais l'hydrate de diazobenzène *syn* est encore plus faible que la combinaison *anti*. La nitramide est également plus faible que l'acide hypoazoteux. La nitramide doit donc être le syndiazohydrate : l'acide hypoazoteux l'antidiazohydrate. Ensuite les propriétés de l'acide hypoazoteux rappellent la tautomérie du diazobenzène et par suite la tendance à réagir sous la forme de nitrosamine primaire et de se dédoubler ultérieurement en deux molécules renfermant un seul atome d'azote.

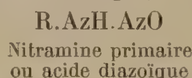


Cette migration de l'hydrogène de l'hydroxyle, seulement possible pour les hydrates d'antidiazobenzène, peut se compléter dans le dihydrate où la molécule se dédouble en deux autres contenant un seul atome d'azote.

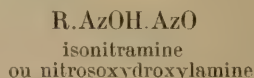


C'est-à dire : on arrive de cette manière à une forme tautomère monomoléculaire de l'acide hypoazoteux AzOH, qui est caractérisé par l'existence de son éther phénylique, le nitrosobenzène $C^6H^5.AzO$ et qui ne peut être passé sous silence pour expliquer la transformation en acide nitreux éclaircie dans un travail antérieur ; cette tendance à la décomposition est aussi en relation avec l instabilité de l'acide hypoazoteux libre vis-à-vis de celle de la nitramide libre.

Enfin la constitution et la configuration des combinaisons isomères $Az^2O^2H^2$ ne peuvent être fixées qu'après avoir tranché la question de la nature des combinaisons isomères RAz^2O^2H. Ces dernières se présentent comme on le sait sous deux formes isomères dont l'isomérie de structure correspond, d'après M. Bamberger, aux formules.



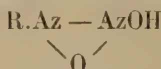
Nitramine primaire
ou acide diazoïque



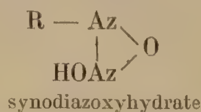
isonitramine
ou nitrosoxydroxylamine

Cette isomérie n'a été que partiellement prouvée.

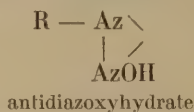
Mais d'après mes recherches un certain nombre de dérivés isomères des deux séries peuvent être dérivés d'une seule formule de structure.



comme stéréoisomères de deux formules de configuration distincte :

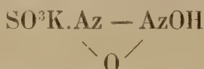


synodiazoxyhydrate



antidiazoxyhydrate

Pendant la publication de ces recherches j'ai eu connaissance de cette opinion de J. Thiele (1) que l'impossibilité de transformer en nitramide le nitrososulfite de potassium



doit être considérée comme une objection contre les vues de Hantzsch sur la nature des nitramines primaires. Il faut rapprocher l'acide nitroso sulfureux de l'une des deux formules de configuration indiquées plus haut, et l'acide nitrocarbaminique de l'autre L'acide nitrocarbaminique seul conduit à la nitramide, l'acide nitro-sulfureux conduit à l'acide hypoazoteux comme cela résulte déjà des expériences effectuées par Divers (2).

Dans ce mémoire, je crois avoir au moins montré d'abord que mes conceptions générales mentionnées plus haut et attaquées très vivement par M. Bamberger et qui d'après, lui, ne possèdent pas la moindre signification, sont au contraire absolument exactes à l'inverse des siennes, et en outre que l'hypothèse de la stéréoisomérie pour les deux combinaisons $Az^2O^2H^2$ est au moins plus vraisemblable que l hypothèse d'une isomérie structurale.

(1) *Loc., cit.*, p. 27.
(2) *Journ., Ch., Soc.*, 1885, 203

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

La fabrication de la soude à l'ammoniaque aux États-Unis.

Par **M. J. A. Bradburn.**

(*The Journ. of the Society of Chemical Industry*, vol. XV, p. 377).

L'historique du procédé Solvay est bien connu de tous les fabricants de soude ; il l'est plus ou moins mal de ceux qui achètent ce produit. Quoiqu'il en soit, le procédé à l'ammoniaque a fait, depuis trois ou quatre ans, des progrès considérables aux États-Unis, et les sociétés industrielles qui en font aujourd'hui l'application n'ont rien à envier, en ce qui concerne les dividendes, aux sociétés similaires de France, d'Allemagne et d'Angleterre. Néanmoins, les Américains sont encore tributaires de ces trois pays. Le tableau ci joint, dressé par le *Bureau des statistiques* de Washington, donne, pour les années 1885 à 1895, les importations de soude (ou produits dérivés de la soude) ainsi que leur valeur. Le simple examen de ces chiffres montre qu'il reste fort à faire aux Américains pour s'affranchir de la production européenne.

Années	Chlorure de chaux		Sulfate de soude		Carbonate de soude	
	Quantités (livres)	Valeur (dollars)	Quantités (livres)	Valeur (dollars)	Quantités (livres)	Valeur (dollars)
1885	94,698.380	1,453,937	26.039,782	203.179	260,932,988	3,065.979
1886	98,046,208	1,354,019	30,687,608	197.240	279,931,929	3.229,050
1887	103,097,847	1,573,168	25,681,496	164,567	263,274.392	2,857.930
1888	101,699,978	1,672,130	25,048.475	154.114	267.896,710	2,681.793
1889	104,152,723	1,659.472	23,703.947	147,257	286.103.275	2.762 865
1890	89,111,342	1,385 080	34,080,409	257,447	299,441.652	3.243,001
1891	111.156,006	1.431,470	28,548,379	252.051	326,099.238	4.122.700
1892	110,796,147	1,840,056	22,509,306	226,522	320,880.894	4.282.416
1893	120,780.233	2,212,606	22,777,488	238 923	348.841.970	4.860.788
1894	81,610.063	1,507,076	17,483,813	126,756	252.573.836	2.490.698
1895	100,256,774	1,644,835	28,760,028	167,267	300,599,257	2,367,109

Voici, d'autre part, à titre de comparaison, le développement régulier de la production de la soude Solvay aux usines de Syracuse (État de New-York) de 1885 à 1895.

Année	Tonnes	Année	Tonnes
1884	11 800	1890	67 000
1885	15 000	1891	72 500
1886	31 200	1892	84 100
1887	35 000	1893	98 000
1888	50 500	1894	105 000
1889	52 320	1895	107 000

Ces chiffres représentent la production totale *en soude*. Une partie de cette soude est transformée en soude caustique (80 tonnes par jour) et en bicarbonate (20 tonnes par jour).

La soude à l'ammoniaque est également fabriquée par la *Michigan Alkali Company* à Wyandotte (État de Michigan) et par la *Mathieson Alkali Company* à Saltville (Virginie).

La question de l'emplacement est, pour une fabrique de soude, d'une importance capitale. Le sel et le calcaire doivent être à proximité de l'usine, à pied d'œuvre si possible. Il est également nécessaire d'avoir des terrains suffisamment vastes pour recevoir tous les sous-produits de la fabrication, et des sources d'eau froide assez abondantes pour les besoins de la réfrigération. La proximité d'une ville pourvue d'usines à gaz est extrêmement avantageuse, puisqu'elle permet d'avoir l'ammoniaque à bon marché.

Actuellement, un des meilleurs emplacements pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque est celui des environs de Cleveland (Ohio) ou celui des environs de Detroit (Michigan). Les premières fabriques de soude construites dans le district de Detroit furent celles de la *Michigan Alkali Company*; puis vinrent celles de MM. Church et Cie à Trenton. On y construit encore actuellement l'usine de la *Solvay Process Company* de Syracuse (New-York), et cette dernière société se propose d'établir une usine succursale près de Detroit.

Dans toutes ces localités du Michigan, le sel abonde, ainsi que le calcaire et l'eau froide. Dans le district de Detroit, on trouve la couche de sel à 1 400 pieds au-dessous du sol. A Cleveland, on ne l'atteint qu'à 2 200 pieds de profondeur.

Voici, par exemple (1), la description d'un forage effectué au voisinage immédiat de la ville de Cleveland. Le terrain, en cet endroit, s'élève à 780 pieds au-dessus du niveau de la mer.

—	—	Profondeur totale
	pieds	pieds
Sable, argile et pierres	40	40
Sulfate de chaux, de teinte variable	1 310	1 350
Calcaire compact	310	1 660
Sable (premières infiltrations d'eau salée)	40	1 700
Calcaire	290	1 990
Sel gemme et sulfate do chaux	164	2 154
Sulfate de chaux	15	2 169
Calcaire	81	2 250
Sel gemme	50	2 300
Sulfate de chaux bleuté	40	2 340
Sable	20	2 360
Sulfate de chaux	18	2 378
Calcaire	22	2 400
Sel gemme	20	2 420
Sulfate de chaux	10	2 430
Calcaire	40	2 470
Sel gemme	5	2 475
Sulfate de chaux	8	2 483
Calcaire	167	2 650
Sable pétrolifère	8	2 658
Calcaire	22	2 680
Sable pétrolifère	6	2 686
Calcaire	64	2 750

La première couche sablonneuse, qui s'étend à 40 pieds de profondeur, se retrouve d'une façon à peu près uniforme sur tout le territoire de l'Ohio, ou, du moins, dans la partie ouest de ce territoire.

La couche de sel gemme (164 pieds) qui s'étend de 1 990 à 2 150 pieds ne forme pas un gisement compact et interrompu. Il est entrecoupé de gisements secondaires constitués principalement par du gypse et du calcaire. Une analyse de cette couche a donné :

	p. 100
Chlorure de sodium	71,24
Acide sulfurique	1,80
Chaux	2,75
Magnésie	0,12
Résidu insoluble	17,92

La couche de sulfate de chaux (15 pieds) qui s'étend immédiatement au-dessous du sel gemme, est formée d'anhydrite. Le gypse bleuté (40 pieds) qui s'étend de 2 300 à 2 340 pieds, est également de l'anhydrite. Quant à la couche de sel gemme (50 pieds) qui la recouvre directement, sa composition est la suivante :

	p. 100
Chlorure de sodium	83,00
Acide sulfurique	0 10
Chaux	1,68
Magnésie	0,15
Résidu insoluble	13,05

Le calcaire (167 pieds), qui s'étend de 2 483 à 2 650 pieds, est de la dolomite à peu près pure.

La *United Salt Company* de Cleveland livre au commerce une marque de sel fin pour l'alimentation. Les forages exécutés par cette société atteignent 2 200 pieds de profondeur.

Le calcaire que l'on trouve dans cette région se présente, en général, sous forme de dolomite ; mais on trouve encore sans difficulté un calcaire parfaitement utilisable à la fabrication de la soude.

Le district de Sandusky, dans les comtés d'Erié et d'Ottawa (Ohio), la petite péninsule de Marblehead qui s'avance dans le lac Erié, enfin, un groupe d'îlots dont le plus important est celui de Kelley, constituent la région calcaire par excellence de tout l'État de l'Ohio. Le carbonate de chaux que l'on y rencontre présente la composition moyenne suivante :

	p. 100
Carbonate de chaux	70,94
Carbonate de magnésie	8,27
Résidu insoluble	1,5

(1) *Geological Survey of Ohio, Economic Geology*, vol. V et VI.

Ce district est situé à 50 milles ouest de Cleveland par eau. Le calcaire de Kelly est, généralement, employé comme fondant. Celui que l'on charge dans les hauts-fourneaux de Cleveland a la composition suivante :

	p. 100
Carbonate de chaux	86.40
Carbonate de magnésie	11,49

Quant aux carrières de Helley, elles présentent, d'après Lord, la composition géologique suivante :

1. Couverture . . . . . 4 pieds
2. Roche calcaire . . . . . 9 —
3. Pierre à bâtir . . . . . 6 —
4. Roche sous-jacente . . . . . 9 —

	1	2	3	4
Carbonate de chaux	97,28	87,10	89,16	77,22
Carbonate de magnésie	2.00	10,96	9,48	20,19
Alumine et oxyde de fer	0,27	0,15	0,20	0,14
Matières siliceuses	0,85	1,40	1,05	1,65

Enfin, le calcaire de Marblehead contient généralement :

	p. 100
Carbonate de chaux	82.8
Carbonate de magnésie	12,5

Les fours à chaux fonctionnent depuis longtemps à Marblehead. Une seule entreprise a fait construire en 1893 seize fours chauffés au pétrole brut. Il est intéressant de noter qu'au commencement de 1895 le prix du pétrole brut a triplé.

Toute la partie ouest de l'état de New-York repose sur un gisement à peu près continu de sel gemme. On y trouve également un calcaire de bonne qualité, principalement aux environs de Leroy où il existe, d'ailleurs, des fours à chaux. Cette localité se prête tout particulièrement à la fabrication de la soude Solvay, d'autant plus que les voies ferrées y abondent.

La plupart des villes de l'état de New-York où l'on exploite le sel sont situées dans le district arrosé par le Genesee, principalement dans les comtés de Livingston, Wyoming et Genesee. En 1895, l'État de New-York a produit 6 295 000 barils de sel (chaque baril pesant 280 livres).

Il existe des mines de sel gemme à Retsof et à Livonia dans le comté de Livingston, et à Leroy dans le comté de Genesee. A Livonia, le gisement s'étend à 1 100 pieds au-dessous du sol et la couche de sel a 55 pieds d'épaisseur. Le gisement de Retsof s'étend à 1 140 pieds au-dessous du sol. Les sources d'eau salée se trouvent à 650 pieds de profondeur à Leroy, et à 2 400 pieds de profondeur à Castile (comté de Wyoming). Ces deux points marquent les extrémités nord et sud de la couche saline.

Le sel gemme de cette région a un aspect grisâtre dû aux particules de matières carbonées qu'il renferme. Vers l'est de ce district, à Watkins (comté de Schuyler) et à Ithaca (comté de Tompkins), on a trouvé la couche de sel à 2 250 pieds de profondeur, et l'on suppose que son épaisseur dépasse 200 pieds. Une raffinerie de sel a été construite en 1894 sur la rive du lac, près de Watkins.

Le calcaire des environs de Leroy et d'autres localités de ce district contient jusqu'à 98 % de carbonate de chaux. Quelques échantillons prélevés dans une carrière de Leroy, en 1892, ont donné à l'analyse les résultats moyens suivants :

	p. 100
Matières siliceuses et insolubles	3 72
Alumine et oxyde de fer	0,44
Carbonate de magnésie	3,00
Carbonate de chaux	92,55

Un échantillon prélevé sur une pierre à bâtir contenait :

	p. 100
Matières siliceuses et insolubles	3,45
Alumine et oxyde de fer	0,70
Carbonate de magnésie	1,86
Carbonate de chaux	94,20

Voici encore deux échantillons prélevés à la partie supérieure et à mi-profondeur d'un puits foré à 4 milles au sud de Leroy par la *Lehigh Rock Salt Mining Company* :

	Partie supérieure	Mi-profondeur
Matières siliceuses et insolubles	3.06 %	26.40 %
Alumine et oxyde de fer	0.26 —	6.00 —
Carbonate de magnésie	0,84 —	25.20 —
Carbonate de chaux	92,62 —	42,30 —

A Avon (comté de Livingston) il existe sur le Genesee un pont dont les piles sont construites en calcaire de Leroy. Quarante échantillons prélevés sur ces piles ont donné à l'analyse les résultats moyens suivants :

	p. 100
Matières siliceuses et insolubles	3.85
Alumine et oxyde de fer	3,85
Carbonate de magnésie	5.72
Carbonate de chaux	89,20

Le calcaire de ce district est, en général, spéculaire, cristallin et de couleur grisâtre. On reconnaît le calcaire magnésien à son grain plus fin et à sa couleur crème.

La plus grande fabrique de soude à l'ammoniaque aux États-Unis est celle de Syracuse (État de New-York), sur la côte sud-ouest du lac Onandaga, où l'on déverse d'ailleurs tous les sous-produits de l'usine. Le calcaire y est amené par câbles des carrières appartenant à la compagnie et situées à environ trois milles à l'ouest de Syracuse.

On n'a pas trouvé de sel gemme à Syracuse même, et l'eau faiblement salée qu'on y recueille semble provenir d'infiltrations à travers les couches salines situées au sud. Telle qu'elle sort des puits forés à Syracuse, cette eau contient environ 18 °/₀ de chlorure de sodium.

La fabrique de soude à l'ammoniaque a été construite au commencement de 1884. Jusqu'en 1889, on y utilisait l'eau salée naturelle que l'on saturait au moyen de sel obtenu par évaporation d'une partie de cette eau. A cette époque, le prix de la soude était plus élevé qu'il ne l'est maintenant. Le bicarbonate de soude, tel qu'il sortait des filtres, séché dans un courant d'air chaud, pulvérisé et mis en barils, était livré à 40-50 dollars la tonne.

Depuis 1889, on sature l eau salée amenée par une série de conduits d'un point situé à 20 milles au sud de Syracuse et où l'on a découvert la couche de sel gemme à 1200 pieds au dessous du sol Ce district est à une altitude plus élevée que celle de Syracuse. La différence de niveau est d'environ 400 pieds entre la ville et la région des puits. Il existe même, à trois milles des puits, un petit lac d'eau salée dont l'altitude par rapport à ceux-ci est encore de 400 pieds. On a tiré parti de ces différences de niveaux pour forcer l'eau jusqu'à la couche de sel, puis pour la faire écouler vers Syracuse.

Le long des rives de l'Ohio, dans les états d'Ohio, de Virginie, d'Illinois et de Kentucky, on a trouvé une eau faiblement salée (8 °/₀ de chlorure de sodium) en forant des puits à gaz naturel ou à pétrole. On a tenté d'établir une petite fabrique de soude à l'ammoniaque à Brandenburg (Kentucky), sur l'Ohio, à environ 30 milles à l'ouest de Louisville. L'eau salée est concentrée en brûlant le gaz naturel que fournissent précisément les puits à eau salée, et c'est la saumure ainsi obtenue que l'on utilise à la fabrication de la soude. Au mois de janvier 1895, la production de cette petite usine était de 5 tonnes par jour. A la même époque, la production totale de l'usine de Syracuse représentait 320 tonnes de carbonate de soude par jour, une partie de ce carbonate étant transformée en soude caustique et une autre partie en bicarbonate. Toujours à la même époque, l usine de Wyandotte (Michigan) produisait journellement 30 tonnes de carbonate de soude.

La *Mathieson Alkali Company* possède à Saltville (Virginie) une usine très bien montée, mais qui se trouve malheureusement un peu éloignée des centres de consommation.

Les usines de la *Solvay Process Company* (États-Unis), celles de Brunner, Mond et Cie en Angleterre, et celles de Solvay et Cie en Europe sont, à l'heure actuelle, celles qui produisent les quantités les plus considérables de carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque. Ces différentes sociétés ont d'ailleurs des connexions étroites ; mais leurs procédés et leurs appareils diffèrent sensiblement les uns des autres.

En dehors des appareils où s'effectue le travail purement chimique, la question des chaudières présente un certain intérêt. Aux États-Unis, on fait presque uniquement usage de chaudières à circulation rapide et à haute pression. En Angleterre, on se sert de chaudières du type Lancashire ou Galloway. Une chaudière de ce genre, prise comme exemple dans une fabrique de soude anglaise, consomme journellement 6 tonnes et demie de charbon pour évaporer 53 mètres cubes d'eau.

Les pompes à lait de chaux, eau salée, etc., sont toutes du type à plongeur avec garniture extérieure. Dans quelques usines, les pompes sont actionnées par courroies ; dans ce cas, toutes les pompes sont commandées par un même arbre de transmission actionné par une machine unique. Dans d'autres usines, on préfère rendre toutes les pompes indépendantes et les munir chacune d'un petit moteur spécial. Enfin, il y aurait lieu d'examiner séparément les pompes à vide pour la filtration et la condensation, les moteurs qui actionnent les broyeurs et les appareils de calcination, les gazogènes, etc.

Les fours à chaux sont généralement établis sur une seule ligne. Chaque four repose sur quatre piliers entre lesquels peuvent circuler les wagonnets. Comme combustible, on emploie surtout le coke. Les gaz chauds s'échappent par une conduite située à 4 pieds du sommet ; la conduite de chaque four descend vers un collecteur principal qui amène les gaz dans un laveur avant de les

faire passer au compresseur. Le laveur à gaz est généralement formé d'une série d'anneaux en fonte. Entre deux anneaux consécutifs est fixée une plaque percée d'un trou central. Cet orifice est recouvert d'une calotte en fonte percée d'un grand nombre de trous, de manière à diviser les gaz au moment de leur passage d'un compartiment dans le suivant. Le niveau de l'eau sur chaque plateau atteint juste le sommet de la calotte. Chaque compartiment est muni d'un trop plein qui le relie au compartiment inférieur.

Dans quelques usines anglaises on a remplacé ces appareils par des tours à coke.

Après lavage, le gaz est dirigé vers le compresseur. Mais avant d'arriver à cet appareil, il est mélangé avec des gaz plus riches en acide carbonique provenant de la calcination du bicarbonate de soude.

Le lait de chaux est préparé dans des bacs en fer à fond conique. Au-dessus de ce fond est disposée une grille sur laquelle on charge la chaux vive, telle qu'elle sort des fours de cuisson. Au-dessous de la grille se meut un agitateur destiné à faciliter la circulation de l'eau dans la charge de chaux vive. L'arbre de cet agitateur traverse la grille verticalement et est actionné par une poulie horizontale disposée au-dessus de la cuve Après avoir fait écouler le lait de chaux, on fait basculer la grille de manière à retirer les graviers ou fragments de calcaire insuffisamment cuits. Quant au lait de chaux, il est tamisé, puis dirigé au moyen d'une pompe dans un grand bac d'attente placé dans le bâtiment principal.

Les pompes à air sont utilisées simultanément pour le soufflage des fours à chaux et pour aspirer l'acide carbonique des appareils de calcination du bicarbonate de soude. Aux États-Unis on a adopté surtout la pompe Ingersol Sergeant et la pompe Burckhardt. En Europe on emploie généralement celle de Burckhardt ou de Riedler à water-jacket. Les gaz doivent pénétrer dans les appareils de précipitation à la température de 30° C. au maximum.

La solution ammoniacale, telle qu'on la prépare tout d'abord, contient 38 à 40 grammes d'acide carbonique par litre. Pour élever cette teneur à 70 grammes par litre, on traite cette solution par le gaz carbonique dans des tours spéciales avant de la faire passer aux appareils de précipitation. Cette opération exige l'emploi de deux autres compresseurs. Il est d'ailleurs nécessaire d'avoir un troisième compresseur toujours prêt à fonctionner en cas d'accident survenu à l'un des deux autres. On peut encore faire usage, soit de trois compresseurs simples du système Riedler, soit d'un compresseur simple et d'un compresseur double.

Nous allons maintenant passer en revue les différents traitements que subit la solution saline avant d'être transformée en carbonate de soude.

Une bonne solution salée, telle qu'on la prépare pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque doit contenir environ 300 grammes de chlorure de sodium par litre et le minimum possible de chaux et de magnésie, La présence de la magnésie est surtout extrêmement défavorable.

Voici la composition d'une solution salée très bien appropriée à la fabrication de la soude :

Chlorure de sodium	298.00	grammes	par litre
Sulfate de chaux	4,00	»	»
Chlorure de calcium	1,00	»	»
Chlorure de magnésium	0,30	»	»

Dans le Cheshire, où se trouvent localisées presque toutes les fabriques anglaises de soude à l'ammoniaque, la solution salée contient, en moyenne, plus de chlorure de magnésium et moins de chlorure de calcium que dans les usines américaines de l'État de New-York. Voici, à ce sujet, quelques chiffres comparatifs.

	Grammes par litre	
	Cheshire	New-York
Chlorure de sodium	295,00	298,00
Sulfate de chaux	5.00	4,40
Chlorure de calcium.	0,93	2,35
Chlorure de magnésium	2,60	0,65

Certaines solutions salées renferment également de petites quantités de bicarbonate de fer et de calcium. Certaines autres (Michigan) contiennent même de l'hydrogène sulfuré. Les sels de chaux peuvent être aisément précipitée par le carbonate d'ammoniaque qui se forme dans le traitement même de la matière première. Mais, dans ces conditions, il se forme du chlorure d'ammonium qui empêche en même temps la précipitation de la magnésie. Cette magnésie qui reste en solution se précipite ultérieurement lorsqu'on soumet le liquide au refroidissement, et le précipité obstrue parfois les tubes du réfrigérant.

La saumure fraîche, telle qu'elle entre dans l'usine, passe d'abord dans une tour de lavage ainsi appelée parce qu'on y lave les gaz qui n'ont pas été retenus par les appareils d'absorption. Il y a

généralement deux tours de lavage, dont une seule fonctionne, l'autre étant prête à marcher en cas d'accident survenu à la première. Ces tours sont formées de cinq anneaux ou cylindres en fonte. Entre deux anneaux consécutifs est fixée une plaque percée d'un orifice central que recouvre une calotte en fonte perforée de nombreux trous afin de diviser le courant gazeux. Le rebord de chaque calotte porte des dentelures qui jouent le même rôle. Les cinq compartiments sont reliés entre eux par des trop pleins. Chaque plateau supporte une colonne liquide d'environ 37 centimètres de hauteur. Le principe de ces appareils est aujourd'hui connu de tout le monde. C'est sur lui que sont basés tous les appareils à distillation continue.

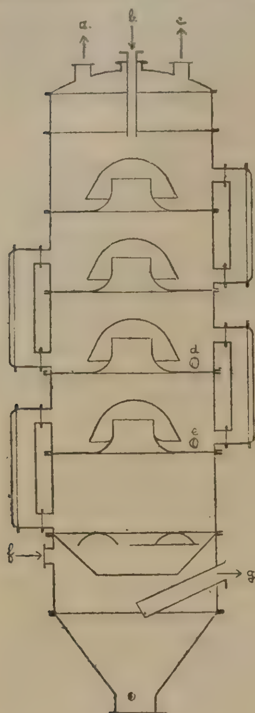


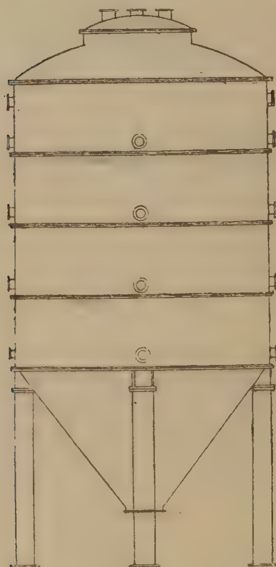
Fig. 1
Appareil d'absorption.
a. Conduite reliée à la pompe à vide.
b. Arrivée de la saumure fraîche.
c. Conduite reliée à la tour de lavage
d. Arrivée de la liqueur de la tour de lavage.
e. Arrivée de la liqueur froide des bacs de dépôt.
f. Arrivée du gaz ammoniac.
g. Sortie de la liqueur.

Dans la tour de lavage la chaux est plus ou moins complètement précipitée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque qu'entraînent toujours en petite quantité les gaz introduits ; mais le précipité reste en suspension dans la liqueur et passe avec elle dans les bacs d'attente où il se dépose. Les gaz qui ont traversé la tour de lavage sont rejetés dans l'atmosphère. Quant à la solution, après avoir séjourné quelque temps dans les bacs de dépôt, elle passe aux appareils d'absorption.

L'appareil d'absorption, ou saturateur, est très analogue à la tour de lavage (voir *fig.* 1). Les gaz, absorbés par une pompe, sont d'abord envoyés dans un petit scrubber où s'écoule en même temps la saumure fraîche. On remplace parfois le scrubber par un laveur ordinaire dont l'eau, une fois saturée, est envoyée à la colonne distillatoire avec les autres liquides. Les divers compartiments de l'appareil d'absorption sont munis de trous d'homme, et les trop-pleins partent des couvercles mobiles pour faciliter le nettoyage.

La saumure fraîche est amenée à la partie supérieure de l'appareil ; elle lave donc les gaz dans son mouvement de descente. Quant à la disposition des plateaux, elle rappelle de tous points celle de la colonne distillatoire dont nous donnerons plus loin la description.

La saumure saturée d'ammoniaque s'échappe de l'appareil d'absorption par le dernier trop plein et s'écoule dans une série de bacs où on l'abandonne au repos. Cette opération a pour but de laisser déposer la chaux et la magnésie que le liquide renferme en suspension. Si le repos est insuffisamment prolongé, la chaux et la magnésie passent dans l'appareil suivant où se forme le bicarbonate de soude. Ce dernier, après calcination, retient donc les mêmes impuretés, et, de plus, le produit est souvent coloré en jaune par suite de la présence d'une petite quantité d'oxyde de fer. En général, on ajoute dans les bacs de dépôt une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque de manière à précipiter les traces de fer que le liquide pourrait enlever aux parois de la cuve et aux conduites métalliques.


Fig. 2
Bac de dépôt.

Chaque bac de dépôt est formé de quatre anneaux cylindriques en fonte. Le fond est conique et repose sur quatre colonnes creuses, également en fonte (*fig.* 2). A chaque anneau correspond une conduite spéciale pour le remplissage ou la vidange du réservoir. Il est d'ailleurs essentiel que tous ces appareils puissent communiquer facilement entre eux pour les besoins de la fabrication.

La boue de carbonate de chaux et de magnésie est déchargée toutes les deux ou trois heures et traitée en vue de la récupération de l'ammoniaque qu'elle retient. Dans une grande fabrique anglaise cette boue est envoyée directement dans une cornue distillatoire. A l'usine de Syracuse, on la fait écouler dans une cuve munie d'un agitateur mécanique, où on la mélange avec de la saumure fraîche. Après un nouveau repos, le liquide clair décanté est envoyé à l'appareil d'absorption. On répète cette opération jusqu'à ce que la boue soit parfaitement exempte d'ammoniaque. Il est évident que la méthode de distillation directe est beaucoup plus simple et expéditive.

Les cuves d'absorption et la colonne distillatoire font partie d'un circuit où la pression est constamment réduite par une pompe à vide, en vue de faciliter la distillation. Il est évident qu'au-dessus du liquide des cuves l'atmosphère est saturée d'ammoniaque. Dans les opérations de remplissage et de vidange, cette ammoniaque est donc alternativement refoulée et aspirée. Mais la partie supérieure des cuves étant reliée à l'appareil d'absorption, les gaz chargés d'ammoniaque restent toujours dans le cycle des opérations.

Autrefois on se servait, comme appareil d'absorption, de deux récipients distincts. Ce sont deux réservoirs en fonte, non munis de plateaux et de calottes et dans lesquels le liquide s'écoule en une seule masse. L'un de ces appareils s'appelle *absorbeur*, l'autre *cuve de lavage*. Ils sont disposés de telle sorte que le liquide de la *tour de lavage* s'écoule naturellement dans la *cuve de lavage*, puis dans *l'absorbeur*, et enfin dans les bacs de dépôt. Le gaz ammoniac venant de la colonne distillatoire pénètre dans l'absorbeur par le fond, s'élève à travers la masse liquide, passe dans la cuve de lavage, puis dans la tour de lavage. Comme on le voit, l'absorbeur actuel est une combinaison de l'ancienne cuve de lavage et de l'ancien absorbeur ; mais, tandis que ces derniers appareils étaient de simples réservoirs, l'absorbeur actuel est un appareil à compartiments multiples.

Nous arrivons maintenant à l'appareil où la liqueur est saturée de gaz carbonique. La tour de carbonatation et la colonne distillatoire forment, en quelque sorte, un centre vers lequel convergent tous les autres appareils de la fabrication. Cette tour de carbonatation est encore formée d'anneaux en fonte séparés les uns des autres par des plaques. Chacune de ces plaques est double ; elle comprend une plaque de fond pleine et une plaque supérieure qui est perforée : l'ensemble est coulé d'une seule pièce.

Autrefois le refroidissement du liquide de la tour était obtenu en faisant écouler de l'eau le long des parois extérieures de l'appareil. Aujourd'hui on arrive à de meilleurs résultats par un système de tuyaux de circulation disposés à l'intérieur.

La liqueur carbonatée et froide est ensuite amenée, au moyen d'une pompe, dans la tour de précipitation. Elle pénètre d'une façon continue dans cette tour par une conduite fixée à 1 m. 80 du sommet ; l'écoulement est également continu et réglé de telle manière que le niveau du liquide reste bien constant à l'intérieur de l'appareil. En même temps, le gaz carbonique est refoulé à la base de la tour.

La carbonatation de la liqueur des cuves n'est qu'incomplète. Elle s'achève dans la tour de précipitation. Dans les compartiments supérieurs, où la température est plus élevée, les cristaux de bicarbonate de soude commencent à se former. Si la tour est trop refroidie, on obtient le bicarbonate en grains très fins qui se lave mal et retient très énergiquement du chlorure de sodium. D'autre part, si le refroidissement est insuffisant, les rendements sont moins bons. Pour un appareil donné, on arrive par tâtonnements à régler la température de manière à obtenir un bicarbonate en grains volumineux qui se lave facilement et qui, à sa sortie des filtres, n'exsude plus lorsqu'on le presse entre les doigts. Avec une température mal réglée, on obtient un bicarbonate qui donne à la calcination des masses agglomérées formées de carbonate à leur surface, mais contenant encore du bicarbonate à l'intérieur. La température qui semble donner les meilleurs résultats est voisine de 28°. Il s'agit là, bien entendu, de la température des gaz au moment de leur entrée dans l'appareil. La pression de ce gaz est d'environ 137 centimètres de mercure à la base de la tour, et 22 centimètres au sommet.

Lorsque la solution amenée à la tour contient 39 à 40 grammes d'acide carbonique par litre, la proportion d'ammoniaque dans les gaz non absorbés est plus forte que lorsque la solution renferme 69 à 70 grammes d'acide carbonique par litre. Chaque mètre cube de gaz qui sort de la tour entraîne environ 112 grammes de gaz ammoniac (AzH^3) pour la solution à 40 grammes d'acide carbonique, et 58 grammes d'ammoniaque seulement pour la solution à 70 grammes d'acide carbonique.

La proportion de bicarbonate de soude en suspension dans le liquide augmente, bien entendu, à mesure que celui-ci descend dans l'appareil. En général, le liquide qui s'échappe de la tour de carbonation laisse déposer une quantité de bicarbonate de soude dont le volume représente environ 25 à 33 $^0/_0$ du volume total.

Il y a quelques années, j'ai entrepris un certain nombre d'expériences dans le but de démontrer l'action préservatrice d'un excès de bicarbonate d'ammoniaque sur le bicarbonate de soude précipité. J'ai prélevé 250 centimètres cubes du liquide sortant de la tour de carbonatation et contenant en suspension une certaine quantité de bicarbonate de soude. Ce liquide a été placé dans un flacon en verre et traité par un courant d'air ininterrompu pendant dix heures. Au bout de ce temps, le bicarbonate de soude avait disparu et le liquide était d'une limpidité parfaite. L'analyse de ce liquide a permis de constater qu'il ne renfermait ni carbonate d'ammoniaque, ni ammoniaque libre, ni bicarbonate de soude. Le bicarbonate de soude, primitivement en suspension dans la liqueur, avait été transformé à nouveau, par le chlorure d'ammonium, en chlorure de sodium. La température de l'expérience était d'environ 21° C.

Des expériences antérieures m'avaient déjà démontré l'action retardatrice du chlorure d'ammonium sur la formation du bicarbonate de soude ; mais l'essai que je viens de résumer apporte à ce fait une preuve encore plus nette. Il s'ensuit que, si l'excès de carbonate d'ammoniaque était éliminé, le bicarbonate de soude, n'étant plus protégé, serait décomposé par le chlorure d'ammonium en chlorure de sodium avec formation corrélative de carbonate d'ammoniaque. Dans l'expérience que j'ai décrite, le carbonate d'ammoniaque est graduellement chassé par le courant d'air, et dans la liqueur résultante on retrouve la saumure primitive. Le courant de gaz provenant des fours de calcination chasse également le carbonate d'ammoniaque, mais dans un temps beaucoup plus long que si l'on emploie un courant d'air.

L'ammoniaque que l'on trouve dans la tour de lavage y a été amenée par les gaz non absorbés dans la tour de carbonatation. Lorsqu'une tour a fonctionné dans ces conditions pendant une dizaine de jours, les tubes à circulation d'eau se trouvent recouverts d'un enduit de bicarbonate de soude, et les plateaux perforés sont parfois même obstrués par des dépôts de ce sel. Pour nettoyer la tour, on en fait écouler le contenu, en s'aidant d'air comprimé, dans une seconde tour prête à fonctionner. Puis la première tour est remplie d'eau, et l'on injecte de la vapeur jusqu'à ce qu'elle sorte exempte d'ammoniaque. Bien entendu, cette vapeur est condensée pour récupérer l'ammoniaque, et le liquide de condensation est envoyé, avec des liquides analogues, dans une colonne distillatoire spéciale. L'eau introduite dans la tour a commencé par dissoudre les incrustations de bicarbonate de soude, et, sous l'action de la vapeur chaude, ce dernier sel a été transformé en carbonate neutre. Il y a également en solution une certaine quantité de chlorure de sodium provenant, d'une part, de l'action du chlorure d'ammonium sur le carbonate de soude, et, d'autre part, du sel marin qui n'avait pas encore été transformé en bicarbonate. Cette liqueur, appelée « liqueur de lavage » contient généralement :

Carbonate de soude	120 grammes par litre
Chlorure de sodium	30 » »

L'opération qui suit a pour but de séparer, par filtration, le bicarbonate de soude précipité qui se trouve en suspension dans la liqueur. Les filtres employés sont des récipients en fer munis d'un faux-fond. Ce faux-fond est formé de deux grilles en fer séparées l'une de l'autre par une pièce de flanelle. Dans quelques usines anglaises on emploie des filtres circulaires, placés près des portes de chargement des appareils de calcination, en sorte que le déchargement est plus direct. Aux Etats-Unis on fait usage de filtres longs et étroits que l'on dispose par groupes de cinq. Les wagonnets peuvent circuler le long de chaque appareil.

Autrefois, une batterie de cinq filtres desservait une batterie de cinq tours de carbonatation. Mais, le rendement de ces dernières ayant été augmenté, on a dû monter de nouveaux filtres au niveau des portes de chargement des fours à calciner, comme dans le dispositif anglais. Dans un cas comme dans l'autre, les filtres sont placés à une hauteur telle, que le liquide de filtration puisse s'écouler naturellement jusqu'aux réservoirs où il est emmagasiné. Dans quelques usines on a été obligé de construire ces réservoirs en sous sol.

La solution provenant de la tour de carbonatation est dirigée dans les filtres d'une façon continue, jusqu'à ce que la couche de bicarbonate de soude attaque une hauteur de 50 centimètres au-dessus de la grille. On détermine un vide partiel dans le faux-fond pour faciliter l'écoulement du liquide clair.

Avant de procéder au lavage, on commence par égaliser la couche de sel, et on en comprime une partie contre les parois, de manière que l'eau de lavage ne s'écoule pas plus facilement en un point qu'en un autre. Le mode de lavage varie d'ailleurs avec la forme des filtres. Pour les filtres circulaires, l'eau est amenée par une conduite terminée en pomme d'arrosoir qui tourne sous la pression même de l'eau. Pour les filtres rectangulaires, on emploie une conduite de longueur égale à celle de l'appareil lui-même et perforée de trous sur toute sa longueur.

Pendant toute la durée du lavage on maintient le vide dans le faux-fond, et on le maintient encore quelque temps après, de manière à sécher le bicarbonate. Cette dessiccation n'est évidemment pas complète ; mais il suffit que le sel obtenu ne mouille pas la main, et n'exsude pas sous la pression des doigts.

Le lavage et le séchage ont pour effet de réduire la hauteur de la couche de 50 centimètres à 25 centimètres environ. Un mètre cube de bicarbonate ainsi obtenu pèse environ 875 kilogrammes, et une tonne de bicarbonate sortant du filtre donne 450 kilogrammes de carbonate anhydre.

Le bicarbonate des filtres présente, en général, la composition moyenne suivante :

	p. 100
Bicarbonate de soude	70 — 75
Carbonate de soude	3 — 5
Chlorure de sodium	0,2 — 0,7
Ammoniaque	0,56
Humidité.	24 — 25

La proportion d'ammoniaque est sensiblement constante, sauf pour les bicarbonates à grain très fin ou bicarbonates « boueux ». Dans ce cas, le lavage est beaucoup plus difficile, et la proportion d'ammoniaque retenue est toujours un peu plus forte.

A la surface des filtres, le bicarbonate de soude renferme parfois moins de 0,2 % de chlorure de sodium. Mais, en général, la soude qui sort des fours à calciner contient au moins 1 % de ce sel, à moins de précautions spéciales prises au cours de la fabrication.

Le bicarbonate des filtres renferme également une petite quantité de chaux et d'oxyde de fer. Lorsque la soude finale contient plus de 0,5 % de matières insolubles dans l'eau, c'est que la saumure n'a pas séjourné suffisamment dans les bacs de dépôt au début de la fabrication.

La filtration automatique et continue a été essayée dans un certain nombre d'usines. Il y a 16 ans, on avait construit à Northwich (Angleterre) un petit appareil d'expérience pour la fabrication du sel. Cet appareil était essentiellement constitué par un cylindre en fer fermé à ses deux extrémités, porté sur des tourillons creux et chauffé intérieurement par un courant de vapeur. Le cylindre tournait dans une cuve remplie de saumure ; la partie inférieure touchait seule le liquide et se recouvrait d'une couche de sel qu'une râcle enlevait ensuite d'une façon continue. L'idée de cet appareil a été reprise et appliquée à la filtration du bicarbonate de soude dans plusieurs usines américaines. Dans ce cas, le cylindre est formé d'une tôle perforée recouverte d'une toile filtrante. Il est porté sur deux tourillons creux reliés à une pompe aspirante. Le liquide qui pénètre à l'intérieur du cylindre est aspiré par une conduite flexible dont l'extrémité reste toujours, pendant la rotation, dans la partie basse du cylindre. La surface du cylindre, à mesure qu'elle émerge, se trouve recouverte d'une couche mince de bicarbonate de soude sur laquelle on dirige une pluie d'eau au moyen d'une conduite perforée disposée parallèlement à l'axe du cylindre. Enfin le bicarbonate de soude est recueilli par une râcle fixe et courbe dans les wagonnets qui le transportent aux appareils de calcination.

On a également essayé les appareils centrifuges. Ceux-ci ont l'avantage de fournir un bicarbonate de soude qui ne contient plus que 10 % d'eau au maximum ; mais ils exigent une force motrice bien supérieure.

Les réservoirs où l'on emmagasine les liqueurs de filtration sont, ou bien de grandes citernes en pierre et en briques, construites en sous-sol, ou bien des bacs ordinaires en fer établis sur le terrain même de l'usine. Le premier système est appliqué aux Etats-Unis ; le second l'est en Angleterre. Dans ces réservoirs on envoie également d'autres liqueurs riches en ammoniaque telles que les eaux de lavage des gaz riches. Ces eaux contiennent environ 16 % d'ammoniaque AzH^3. Elles sont emmagasinées dans des bacs spéciaux, et l'on en soutire de temps en temps une certaine quantité pour amener au titre voulu la liqueur de filtration. Dans une usine fonctionnant régulièrement, la perte définitive, calculée en sulfate d'ammoniaque, représente 0,5 à 2 % du poids de carbonate de soude fabriqué.

Les réservoirs à liqueur filtrée (on désigne sous ce nom tous les liquides venant des filtres, quelle que soit leur origine première) ont une capacité d'environ 40 mètres cubes. Pour une bonne distillation, il est essentiel que la composition de cette liqueur soit maintenue aussi fixe que possible.

J'arrive à la description des colonnes distillatoires destinées à récupérer, sous sa forme active, l'ammoniaque qui a servi à transformer le chlorure de sodium en bicarbonate, et qui se retrouve elle-même à l'état de chlorure d'ammonium. Outre le chlorure d'ammonium, la liqueur de filtration renferme l'excès de carbonate d'ammoniaque, les eaux de lavage des filtres, des eaux ammoniacales plus ou moins riches, une petite quantité de sulfate d'ammoniaque et la totalité du chlorure de sodium qui n'a pas été transformé en bicarbonate Dans quelques usines, on lui apporte également une solution concentrée provenant du refroidissement des gaz ammoniacaux dégagés par la colonne distillatoire.

Il y a environ dix-huit ans, on se servait encore d'appareils discontinus dans lesquels on chargeait la liqueur de filtration avec la quantité calculée de lait de chaux. La distillation achevée, on déchargeait le contenu de l'appareil, et l'on recommençait l'opération. Ces appareils fonctionnaient par batteries de quatre, dont l'un était toujours en déchargement et les trois autres en travail. La vapeur chargée d'ammoniaque s'échappait du premier appareil, passait dans les deux autres, et traversait finalement un réchauffeur où était amenée la liqueur froide des filtres. Aujourd'hui on ne se sert plus que de colonnes à marche continue. L'ammoniaque se dégage à la partie supérieure et la solution épuisée s'écoule par le bas.

Dans la colonne moderne (*fig.* 3) la moitié inférieure est composée de compartiments rectangulaires. Ces compartiments, au nombre de douze, sont séparés les uns des autres par des plaques de fonte traversées par un tube central que recouvre une calotte sphérique. La moitié supérieure de la colonne est formée de vingt compartiments cylindriques également séparés les uns des autres par des plaques de fonte percées d'un trou central. Ici, les calottes sphériques sont remplacées par de simples plaques de fonte disposées à égale distance de deux plateaux consécutifs et destinés à diviser la masse liquide dans sa descente.

La moitié supérieure de la colonne s'appelle le réchauffeur : son rôle est, en effet, de chauffer la liqueur des filtres et d'en chasser le carbonate d'ammoniaque avant qu'elle ne gagne la moitié inférieure de l'appareil où elle rencontre le lait de chaux. Ce lait de chaux est amené au moyen d'une pompe dans le premier compartiment rectangulaire. Il agit sur les sels ammoniacaux pour mettre leur ammoniaque en liberté. Pendant la descente du liquide dans les compartiments inférieurs, l'ammoniaque est chassée par la vapeur que l'on injecte à la base de la colonne. A sa sortie au sommet de la colonne, le gaz ammoniac se trouve à la température de 80-85° C. Il est évident que cette température est trop élevée pour qu'on puisse diriger ce gaz directement dans les appareils d'absorption. De plus, il contient une assez grande quantité de vapeur d'eau qui aurait pour effet de diluer inutilement la saumure. On fait donc passer d'abord les gaz dans un condenseur où ils sont refroidis. Dans quelques usines, la solution fortement ammoniacale ainsi obtenue est envoyée aux réservoirs à liqueur filtrée. Dans d'autres, elle est renvoyée au réchauffeur dans lequel elle pénètre par le compartiment du milieu.



Fig. 3
Colonne distillatoire.

a. Sortie des gaz.
b. Arrivée de la liqueur.
c. Arrivée du lait de chaux.
d. Arrivée de vapeur.
e. Sortie de la liqueur épuisée.

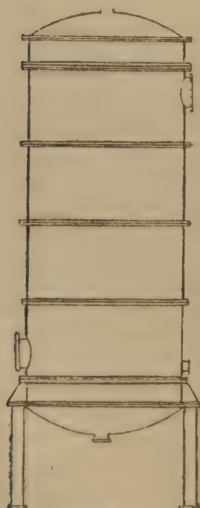
Le condenseur (*fig.* 4) est composé d'anneaux en fonte superposés formant un corps cylindrique traversé par 150 tubes. A la base et au sommet se trouvent deux chambres à eau. L'eau froide pénètre par le fond, s'élève par les tubes et s'écoule par un trop-plein aménagé dans la chambre à eau supérieure.

La colonne distillatoire peut fonctionner pendant 60 à 70 jours consécutifs, suivant la qualité de la chaux employée. Le réchauffeur est rarement nettoyé, le lait de chaux ne pénétrant qu'à sa partie inférieure.

La croûte qui se dépose dans les compartiments inférieurs atteint parfois 7,5 centimètres d'épaisseur. Dans le premier compartiment rectangulaire (en partant du sommet) cette croûte est molle et contient surtout du carbonate de chaux ; tandis qu'à la base de la colonne elle est extrêmement dure et est formée en majeure partie de sulfate de chaux dont l'acide sulfurique provient des sulfates contenues dans la saumure primitive. En général, ces croûtes sont enlevées au marteau. Dans quelques usines on a essayé de les ramollir en faisant bouillir ou en distillant dans la colonne des liqueurs ammoniacales non additionnées de lait de chaux.

Il arrive parfois que la liqueur arrivant au bas de la colonne n'est pas « douce », c'est-à-dire qu'elle n'est pas complètement exempte d'ammoniaque. Si cet accident provient d'un manque de chaux, on en injecte une certaine quantité dans le compartiment inférieur qui possède une connexion spéciale avec le réservoir à lait de chaux. En même temps, on ferme l'écoulement de la liqueur épuisée. Il peut arriver également que la présence d'ammoniaque dans la liqueur épuisée provient d'une injection insuffisante de vapeur, auquel cas on force l'admission. Enfin, il peut arriver que, même avec un excès de chaux et avec une injection suffisante de vapeur, le même accident se produit. Si la liqueur épuisée n'est que très faiblement ammoniacale, le mieux est de consentir à cette perte et de poursuivre le travail. Si, au contraire, la proportion d'ammoniaque est assez forte, on dirigera la liqueur épuisée dans un bac spécial pour la traiter à nouveau dans une autre opération. D'ailleurs, dans la majeure partie des cas, l'accident que je viens de signaler n'est que temporaire.

Outre la liqueur des filtres, dont le traitement vient d'être décrit, il existe une autre liqueur, appelée « liqueur faible » et qui provient du lavage des gaz chauds s'échappant des appareils de calcination. Cette liqueur faible, qui ne renferme qu'une petite quantité d'ammoniaque est distillée, sans addition de chaux, dans une colonne spéciale de petites dimensions. Cette eau contient, en effet, un peu de soude entraînée mécaniquement, qui décompose toute trace de sels ammoniacaux en solution. Dans la même colonne, on pourra distiller les eaux ammoniacales de l'usine à gaz qui contiennent 2 à 3 $^0/_0$ d'alcali.


Fig. 4
Condenseur réfrigérant.

L'introduction du lait de chaux dans une colonne distillatoire est réglée de telle manière que la liqueur épuisée s'échappant du pied de l'appareil ne renferme qu'un très petit excès de chaux. Cette solution épuisée

renferme principalement du chlorure de calcium et du chlorure de calcium. Elle renferme en outre un léger excès de chaux, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, et les diverses impuretés insolubles que peut renfermer la chaux primitive.

Dans quelques usines on s'efforce d'utiliser cette liqueur épuisée. On l'abandonne au repos, et la boue calcaire que l'on recueille est mélangée avec une nouvelle quantité de lait de chaux pour être envoyée de nouveau à la colonne distillatoire. C'est ainsi que l'on opère en Angleterre, où le calcaire employé (Buxton) est beaucoup plus pur que celui qu'on exploite dans l'état de New-York.

Il nous reste à parler de la calcination du bicarbonate de soude.

L'ancien four Solvay (brevet américain nº 136.463 du 4 mars 1873) en forme de saucière, fonctionne actuellement aux États-Unis ; mais on le remplace peu à peu, à mesure que les circonstances le permettent, par le four décrit dans le brevet américain nº 386.664 du 24 juillet 1889. Ce dernier se compose d'un cylindre en fonte de 18 mètres de long sur 1ᵐ50 de diamètre tournant sur galets. Ce four est chauffé extérieurement par les gaz chauds provenant d'un gazogène spécial. Le bicarbonate de soude traverse toute la longueur du four, grâce aux mouvements combinés du cylindre et d'un dispositif intérieur très simple. Le carbonate de soude est reçu à l'extrémité du four dans un élévateur qui l'amène au sommet du bâtiment. Après refroidissement, il est broyé et mis en magasin.

Les gaz qui se dégagent du four de calcination renferment de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Ces gaz sont dirigés dans un condenseur très analogue à ceux qui font suite aux colonnes distillatoires. Là ils abandonnent la majeure partie de leur ammoniaque et de leur vapeur d'eau. L'acide carbonique résiduel, avec une petite quantité d'ammoniaque, passe ensuite, soit dans un laveur ordinaire, sort dans une tour à coke où il abandonne son ammoniaque. Finalement, il est dirigé dans la conduite principale qui amène l'acide carbonique des fours à chaux. Quant à la vapeur d'eau condensée et mélangée d'ammoniaque, elle est envoyée dans les réservoirs à « liqueur faible ».

Le gaz qui s'échappe des fours de calcination contient 60 à 80 % d'anhydride carbonique, suivant le type de four et suivant les précautions plus ou moins minutieuses que l'on prend pour éviter l'accès d'air.

Le carbonate de soude que l'on obtient dans ces conditions titre en moyenne 58 % de soude Na^2O, soit 98 % de carbonate de soude anhydre. Sa composition est la suivante :

Carbonate de soude	98,00 %
Chlorure de sodium	1,20 —
Sulfate de soude	0,12 —
Impuretés	0,40 —

On livre également un carbonate à 48 % de soude que l'on prépare en mélangeant au carbonate à 58 % soit du sel marin, soit du sulfate de soude, soit un mélange de ces deux sels. On obtient alors l'un des deux types suivants :

	A	B
Carbonate de soude	81,10 %	81,10 %
Chlorure de sodium	17,60 —	12,85 —
Sulfate de soude	0,20 —	5,12 —
Impuretés	0,92 —	0,75 —

Les impuretés consistent principalement en carbonate de chaux, carbonate de magnésie, carbonate et oxyde de fer.

La fabrication du chlore et de la soude par les procédés chimiques et les procédés électrolytiques.

Par **M. Bertram Blount**.

(*Northern Society of Electrical Engineers* ; *Engineering*, Vol. LXII, p. 787).

Les deux produits essentiels, chlore et soude, que l'on extrait du sel marin, font chaque jour l'objet de demandes de plus en plus considérables. A calculer les quantités énormes de carbonate de soude, soude caustique, bicarbonate de soude et chlorure de chaux qui se déversent sur le marché, il est malaisé de comprendre de quelle manière et dans quelle direction l'absorption de ces produits peut être réalisée. Il serait à coup sûr intéressant de suivre le chemin que parcourt une tonne de soude depuis l'usine où on l'a produite jusqu'à sa destination finale qui est invariablement l'égout. Cette étude, si curieuse soit-elle, sortirait du cadre de cet article, et nous ne l'entreprendrons point. Qu'il nous suffise de constater que la consommation de ces produits est énorme, et qu'elle ne semble pas sur le point de décroître.

Pour grande que soit la production, il ne s'ensuit pas qu'elle réponde à toutes les exigences de l'industrie. Et de fait, une marchandise aussi courante doit être ou bien de bonne qualité, ou bien très bon marché, et de préférence l'un et l'autre à la fois.

Le consommateur ne se soucie nullement du procédé appliqué à la fabrication du produit qu'il achète. Que ce procédé soit ingénieux ou non, il n'en a cure. Son attention n'est sollicitée que par la qualité du produit qu'on lui vend, et par son prix.

Il s'ensuit qu'un procédé, pour avoir du succès au sens commercial du mot, c'est-à-dire en somme pour être rémunérateur, doit tendre à réaliser la fabrication d'un produit meilleur au même prix, ou d'un produit de même qualité à un prix inférieur. Cette remarque s'adresse d'une façon toute particulière à l'industrie de la soude et du chlore, à l'heure où les méthodes chimiques et électrolytiques de production sont en lutte ouverte. C'est à ce seul point de vue que nous étudierons les unes et les autres.

Ce qui frappe tout d'abord, c'est la complication des méthodes chimiques, la simplicité des méthodes électrolytiques. Tant que le zinc a été le seul combustible utilisable à la production de l'énergie électrique, les méthodes chimiques ne pouvaient être concurrencées d'une façon efficace. Avec la dynamo les conditions ont changé du tout au tout. Malgré la perte énorme — évaluée à 90 % et plus — que subit l'énergie thermique du charbon avant d'être transformée en courant électrique aux bornes de la cuve, le prix de revient d'une quantité donnée d'énergie électrique n'est pas encore assez considérable pour que l'on donne *a priori* la préférence aux méthodes chimiques ordinaires. Il faut bien se rappeler que si l'on a déterminé maintes fois les pertes d'énergie subies depuis le foyer de la chaudière jusqu'à l'arbre de transmission, on ignore beaucoup plus généralement quelle quantité de chaleur se perd dans la cheminée au cours d'une simple opération de grillage ou de calcination.

Prenons un exemple : Dans la distillation du zinc, l'énergie à fournir pour la réduction de l'oxyde en métal (calculée pour un équivalent gramme) est de 56 calories. Or, la quantité de chaleur nécessaire en pratique s'élève à 5.200 calories, soit une consommation de 10 kilogrammes de charbon par kilogramme de zinc produit, c'est-à-dire 90 fois la quantité théorique. On voit donc tout de suite que le prix de revient de l'énergie n'est pas nécessairement une cause d'insuccès, si cette énergie, quoique coûteuse, est mieux utilisée.

Il est intéressant, à cet égard, de comparer les quantités d'énergie nécessaires pour la transformation du sel marin en chlore et soude caustique, d'une part dans le procédé Leblanc, et d'autre part dans l'un quelconque des procédés électrolytiques actuellement en usage. En établissant cette comparaison, je ne tiens nullement compte des quantités *théoriques* d'énergie, mais bien des quantités *pratiques* qui seules nous intéressent dans le cas présent.

La première phase du procédé Leblanc est la production de sulfate de soude représentée par l'équation :


$$2\,NaCl + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2\,HCl.$$

En théorie, cette réaction n'exige qu'une très petite quantité de chaleur. En pratique, elle correspond à une consommation énorme de combustible. Je prendrai l'exemple d'une usine fonctionnant régulièrement dans de bonnes conditions.

La production d'une tonne de sulfate de soude exige de 0,3 à 0,5 tonne de charbon. Les gaz chauds qui ne sont pas utilisés à la réaction principale s'échappent par la cheminée ou sont entraînés par les vapeurs d'acide chloshydrique qu'il faut refroidir, condenser et recueillir par absorption dans l'eau. En dernière analyse c'est donc cette eau qui absorbe la chaleur perdue.

Dans l'opération suivante on emploie de 0,7 à 1,0 tonne de charbon par tonne de sulfate de soude, tant à l'état de mélange que sous forme de combustible pour chauffer le four. Or, l'équation


$$Na^2SO^4 + 4\,CO = 4\,CO + Na^2S.$$

n'exige théoriquement que 0,3 tonne de charbon, par tonne de sulfate de soude.

Il est vrai que, dans ce cas, les gaz chauds sont dirigés sous les cuves d'évaporation et de lixiviation. Mais le produit de cette lixiviation contient une molécule d'eau qu'il faudra chasser par calcination, et ce nouveau travail correspond à une consommation de 0,4 tonne de charbon par tonne de soude, soit 0,3 tonne de charbon par tonne de sulfate de soude primitif.

En résumé, dans le procédé Leblanc, les quantités de combustible se répartissent de la façon suivante :

	Tonnes
Dans le four à sulfate de soude	0,4
Dans le four à soude	0,8
Pour le finissage	0,3
Total	1,5

soit 1,5 tonne de charbon par tonne de sulfate de soude, ou 2,0 tonnes par tonne de carbonate de soude.

Si l'on remarque, d'autre part, qu'il y a toujours une perte très sensible (15 à 20 %) dans la transformation du sulfate de soude en carbonate, on admettra que les chiffres précédents sont plutôt inférieurs à la réalité.

La préparation de la soude caustique au moyen de ce carbonate de soude exigera une nouvelle dépense de combustible, tant pour cuire la chaux nécessaire à l'opération que pour évaporer la liqueur alcaline. Il est vrai qu'une partie de la chaleur nécessaire est fournie par les gaz chauds du four à soude. La différence à fournir est donc assez difficile à calculer. Mais, en l'évaluant à 2,0 tonnes de charbon par tonne de soude caustique produite, on restera certainement au-dessous de la vérité. Cette quantité de combustible correspond à 0,1 tonne environ par tonne de sulfate de soude mise en œuvre. En résumé, la quantité de combustible nécessaire à la production de 1 tonne de soude caustique à 77 °/₀ est très voisine de 2,8 tonnes.

Essayons maintenant d'établir le même calcul pour la production d'une tonne de carbonate de soude ou de soude caustique par la méthode électrolytique.

Avec les générateurs actuels et des moteurs de bon rendement, la consommation de charbon par cheval-heure est d'environ 900 grammes. En admettant que le travail développé par la machine subisse une perte de 25 °/₀ jusqu'aux bornes de la cuve et en prenant 4 volts comme force électro-motrice nécessaire à la décomposition de l'électrolyte, on peut calculer que la consommation de charbon par tonne de soude caustique produite (y compris l'évaporation de la lessive alcaline) s'élève à 4,2 tonnes environ, soit 3,2 tonnes de charbon par tonne de carbonate de soude. Ces chiffres, sans doute, sont supérieurs à ceux que nous avons établis pour la soude Leblanc ; ils sont néanmoins du même ordre de grandeur.

Mais, dans le procédé électrolytique, tel qu'il fonctionne ordinairement, il se dégage à l'anode une quantité de chlore sensiblement équivalente à celle de la soude produite. En d'autres termes, l'énergie fournie pour la production de la soude, suffit en même temps à la production du chlore correspondant, tandis que pour fabriquer le chlore par le procédé Leblanc, il faut consommer une nouvelle quantité de combustible. Dans le procédé Weldon, par exemple, il faut chauffer les appareils où s'effectue la décomposition de l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse ; il faut ensuite chauffer la liqueur de chlorure de manganèse additionnée de chaux et comprimer l'air nécessaire à la réoxydation de l'oxyde manganeux. Toutes ces opérations exigent une grande quantité de combustible. D'autre part, dans le procédé Deacon, il faut chauffer l'air nécessaire à l'oxydation de l'acide chlorhydrique. D'une façon générale, on compte 1 tonne de charbon par tonne de chlorure de chaux produit, soit en chiffres ronds 3 tonnes de charbon par tonne de chlore, ou 2,6 tonnes de charbon par tonne de soude caustique.

En résumé, la consommation totale de charbon pour la production de 1 tonne de soude caustique et de la quantité équivalente de chlore s'élève à 5,3 tonnes. De même, pour 1 tonne de carbonate de soude et la quantité équivalente de chlore, on consomme environ 4 tonnes de charbon. Or, nous avons vu que, dans le procédé électrolytique, ces quantités de charbon sont respectivement de 4,2 et 3,2 tonnes.

La comparaison que je viens d'établir n'a aucune prétention à l'exactitude absolue, les conditions de travail variant sensiblement d'une usine à l'autre Elle suffit néanmoins à prouver qu'au point de vue de la dépense de combustible, les deux types de procédés ne diffèrent pas essentiellement. En tout cas, les moyens dont nous disposons actuellement pour la production de l'énergie électrique ne nous permettent pas de compter d'une façon certaine sur une économie de combustible.

Mais le point de vue auquel nous nous sommes placés n'est pas le seul qui doive entrer en ligne de compte lorsqu'il s'agit de choisir entre les deux procédés. Dans toutes les enquêtes de ce genre, il faut établir une distinction très nette entre le *coût* d'une opération donnée et la *commodité* d'exécution, aussi bien en ce qui concerne la production de l'énergie qu'en ce qui touche à l'utilisation et la mise en œuvre des capitaux. Ce sont là des quantités dont l'évaluation et la comparaison sont presque impossibles, étant donné que le prix de revient d'un produit résulte de faits purement physiques et matériels, tandis que son prix de vente n'est que l'expression de sa valeur extrinsèque, c'est-à-dire des applications qu'on en peut faire. Il serait tout aussi difficile de comparer la valeur d'un diamant et d'une tonne d'anthracite.

Si donc, dans les deux cas, la consommation d'énergie est sensiblement la même, sur quoi nous baserons-nous pour donner la préférence à la méthode électrolytique ?

Le premier avantage que possède cette méthode sur les procédés chimiques est qu'elle ne met en œuvre que deux matières premières : le sel marin et l'eau. Elle fournit directement le chlore gazeux et la soude caustique, et ne donne pas de sous-produits.

Dans le procédé Leblanc, la fabrication du sulfate de soude suppose d'abord la production d'acide sulfurique, c'est-à-dire la mise en œuvre de soufre (ou de pyrite) et de nitrate de soude. Le soufre du sulfate de soude peut-être, il est vrai, récupéré par le procédé Chance, et la soude du nitrate de soude se trouve également transformée en sulfate qui rentre dans la fabrication. Mais l'acide nitrique est nécessairement perdu. D'autre part, la chaux qui entre en fabrication pour la production de carbonate de soude, passe d'abord à l'état de sulfure et se retrouve définitivement à l'état de carbonate impur dans les produits du traitement Chance. On a essayé d'utiliser ces résidus à la fabrication du ciment, mais sans grand succès. De même, la chaux employée

à la caustification de la soude passe à l'état de carbonate et constitue un produit à peu près inutilisable.

Si nous passons maintenant au traitement de l'acide chlorhydrique en vue de la production du chlore, nous voyons d'abord qu'une partie de ce chlore passe à l'état de chlorure de manganèse, et finalement à l'état de chlorure de calcium qui est rejeté. Et il ne faut pas oublier que ces sous-produits représentent une perte d'argent, non seulement par la valeur même des matières qui les composent, mais encore par les traitements inutiles qu'ils nécessitent, par leur manipulation, leur évacuation, etc. Avec les méthodes électrolytiques il ne sort de l'usine que le produit même qu'on y a fabriqué. Le seul sous-produit est l'hydrogène qui se dégage à la cathode et que l'on peut évacuer sans difficulté.

Le second avantage que présente la méthode électrolytique sur les procédés chimiques est une grande économie de main-d'œuvre. C'est là une conséquence naturelle de l'absence complète de sous-produits. De plus, pendant tout le cours de la fabrication, les matières se trouvent constamment à l'état gazeux ou liquide jusqu'au moment où la lessive alcaline est évaporée à sec pour l'obtention de soude caustique en plaques.

Par contre, il n'est que juste de dire que l'installation première du procédé électrolytique est extrêmement coûteuse. Etant donné qu'on ne peut travailler qu'avec une densité de courant assez faible, on est conduit à mettre en travail un très grand nombre de cuves, même pour une production assez limitée. Le prix du matériel par tonne de produit fabriqué et par jour est donc très élevé. De plus, la construction des appareils électrolytiques actuels est encore loin d'être parfaite ; les diaphragmes et les anodes, en particulier, se détériorent rapidement. On cherche toujours, et sans grand succès, la cloison poreuse offrant peu de résistance électrique, et capable en même temps de maintenir nettement séparés les produits de l'électrolyse. L'emploi d'une cathode de mercure semblerait assez bien résoudre la question du diaphragme ; mais celle de l'anode reste entière. On fait le plus généralement usage d'anodes en charbon de cornue qui, malgré leur compacité et leur résistance, se désagrègent assez rapidement, en sorte qu'on ne peut guère les considérer que comme des parties semi-permanentes de la cuve.

Il n'existe aucune donnée précise sur la durée d'existence d'une cuve électrolytique en travail continu, et sur ce point il faut se contenter d'évaluations à peu près arbitraires. Quoiqu'il en soit, il est évident que le taux d'amortissement ne doit pas être le même pour les différentes parties d'une même cuve électrolytique, et qu'en particulier les anodes et les diaphragmes devraient être plutôt assimilés aux matières de consommation courante telles que le charbon et l'huile de graissage.

Il est un autre point sur lequel je désirerais insister : Les deux produits résultant de la décomposition du sel marin, c'est-à-dire le chlore et la soude caustique, ne se séparent pas d'une façon complète de l'électrolyte où ils ont pris naissance. Ils sont susceptibles de se recombiner sous forme de sels de soude à teneur variable en oxygène, si le diaphragme est trop poreux, ou si l'électrolyse est poussée assez loin pour que le liquide du compartiment de l'anode renferme une certaine quantité (assez minime d'ailleurs) de soude caustique. Eviter que le liquide de l'anode retienne du chlore n'est pas chose facile, puisque le seul moyen pratique consisterait à maintenir l'électrolyte chaud, et qu'il faut y renoncer pour des motifs d'un autre ordre. Une fois la saturation effectuée, la nouvelle quantité de chlore qui prend naissance se dégage spontanément, et ce chlore peut être dirigé directement dans les saturateurs à chaux. Ici, la récupération ne présente donc aucune difficulté. Il n'en est plus de même pour la soude caustique. En général, on fait circuler la saumure séparément dans chacun des compartiments, et l'on ajoute du sel marin à mesure que la concentration de la liqueur diminue.

Il est bon de noter que la solution la plus concentrée que l'on puisse préparer avantageusement dans une cuve électrolytique ne contient pas plus de 10 % de soude caustique $NaOH$. Cette solution renferme, en outre, une grande quantité de sel non décomposé, et la récupération de ce dernier est le complément nécessaire de la séparation de la soude. Heureusement, presque tous les sels de soude sont insolubles dans une solution concentrée de soude caustique, en sorte qu'en évaporant la lessive alcaline, le chlorure de sodium cristallisé progressivement et peut être séparé par pêchage. Ce moyen permet de préparer sans difficulté une soude caustique ne renfermant pas plus d'impuretés que la soude livrée actuellement au commerce, c'est-à-dire un produit titrant 77 % d'hydrate $NaOH$. Il est vrai que, dans le procédé électrolytique, le chlorure de sodium séparé par évaporation et pêchage retient une assez forte proportion de soude caustique, ce qui entraîne une dépense supplémentaire lorsqu'on calcule l'intérêt de stock total de matières premières. Mais, en aucun cas, cette soude n'est perdue, puisque le sel récupéré est redissous et passe à nouveau dans le compartiment de la cathode. Les procédés au mercure, tels que le procédé Castner-Kellner ont l'avantage de fournir directement une solution de soude caustique exempte de sel marin, en sorte qu'ici la séparation devient inutile.

Je n'ai rien dit de la fabrication du chlore et du sodium (ou de la soude caustique par traitement de ce dernier avec l'eau) au moyen du chlorure de sodium fondu. La construction d'un

appareil capable de résister à l'action du chlorure de sodium maintenu à la température du rouge présente des difficultés considérables qui n'ont pas été surmontées jusqu'ici. Mais, dès à présent, on peut prévoir les deux écueils principaux que présentera toujours ce mode de traitement : 1° la nécessité de fournir, sous une forme quelconque, l'énergie nécessaire pour maintenir le bain en fusion continue ; 2° la perte énorme occasionnée par la nécessité de produire d'abord le sodium métallique. Cette perte est représentée par la chaleur dégagée dans le traitement du sodium par l'eau.

Cet aperçu ne serait pas complet, si nous négligions d'indiquer un des grands avantages que présente le procédé électrolytique : c'est précisément qu'il permet de produire à volonté de la potasse au lieu de soude, et cela sans la moindre transformation d'appareil. Le potassium étant beaucoup moins répandu dans la nature que le sodium et, d'autre part, ne pouvant être remplacé par celui-ci dans un grand nombre d'usages industriels, il s'ensuit que le prix des sels de potasse est supérieur à celui des sels correspondants de soude. En raison même du motif que nous venons d'indiquer, il ne semble pas que cet état de choses puisse changer. La fabrication des poudres de guerre, des savons mous et de l'acide oxalique, par exemple, nécessite l'emploi de sels de potasse. Or, il est certain qu'en partant du chlorure de potassium brut, les frais du traitement électrolytique ne représentent qu'une minime fraction du prix auquel est vendu le produit final ; et ces frais de traitement sont exactement les mêmes que pour le chlorure de sodium. Les pertes de matière première à toutes les phases de sa transformation ont donc une signification pécuniaire beaucoup plus grande, et tout procédé qui permet d'éviter ces pertes présentera sur les autres un avantage considérable. Or, c'est précisément le cas du procédé électrolytique.

Nous pouvons d'ailleurs répéter pour le chlorure de potassium, le calcul que nous avions précédemment établi à propos du sel marin. En partant des mêmes données, nous supposerons que le rendement utile du courant est théorique pour une force électro-motrice de 4 volts. Avec 4,4 tonnes de chlorure de potassium et 3,2 tonnes de chaux, 1 cheval électrique fournit par an 3,3 tonnes de potasse caustique KOH et 5,2 tonnes de chlorure de chaux. Le coût de la force motrice pour cette période est de 218 fr. 75. Le prix du chlorure de potassium mis en œuvre (à 176 fr. 75 la tonne), est de 782 fr. 75 et celui de la chaux 60 fr., tandis que la valeur des produits obtenus (en comptant la potasse caustique à 656 fr. 50 la tonne et le chlorure de chaux à 170 fr. 25 la tonne), est respectivement de 2171 fr. 50 pour la potasse et 883 fr. 75 pour le chlorure de chaux, soit au total 3055 fr. 25 représentant un bénéfice net de près de 2000 francs. En pratique, et pour un rendement utile de 80 % avec une force électro-motrice de 4 volts, le bénéfice net est encore d'environ 1600 francs par cheval-an.

Une des fabrications auxquelles semble le mieux s'adapter l'énergie électrique est celle du chlorate de potasse. En électrolysant une solution de chlorure de potassium, on obtient, comme premiers produits, du chlore et de la potasse caustique :



$$KCl + H^2O = KOH + H + Cl.$$

Si maintenant, au lieu de séparer les produits de l'électrolyse, on fait en sorte qu'ils réagissent entre eux (suppression du diaphragme et agitation de l'électrolyte), on obtiendra de l'hypochlorite de potasse si la solution est froide, et du chlorate si elle est chaude :



$$6KOH + 6Cl = KClO^3 + 5KCl + 3H^2O.$$

Comme on le voit, dans cette réaction, les cinq sixièmes du potassium mis en œuvre reviennent à l'état de chlorure. Mais il ne faudrait pas supposer que cette rétrogradation correspond à une perte inévitable. Le chlore qui, pour la facilité du raisonnement, peut être considéré comme libéré dans la première phase de l'électrolyse, est représenté intégralement par l'oxygène que contient le produit final, c'est-à-dire le chlorate de potasse. Dans les procédés chimiques qui subsistent encore actuellement, la réaction entre le chlore et une substance alcaline est réalisée au moyen de chaux et non de potasse caustique. Le chlorate de potasse est préparé par double décomposition du chlorate de chaux et du chlorure de potassium. Dans ces conditions, les cinq-sixièmes du chlore mis en œuvre sont définitivement rejetés à l'état de chlorure de calcium.

Bien que la fabrication électrolytique du chlorate de potasse soit déjà un fait réalisé en France, en Allemagne et aux Etats-Unis, nous ne possédons que de très vagues renseignements sur sa marche actuelle. Toujours est-il qu'il n'existe encore aucune entreprise de ce genre en Angleterre.

En résumant les indications que je viens de fournir, j'insisterai plus particulièrement sur certains points essentiels. D'abord, il est indispensable d'établir, pour une méthode électrolytique, le rendement utile du courant, c'est-à-dire le rapport qui existe entre le poids du produit obtenu et le poids théorique calculé pour un ampère-heure. Ce point présente un intérêt capital, parce qu'il permet d'évaluer le rendement de la cuve en produits distincts, c'est-à-dire obtenus sous leur forme marchande, et cela indépendamment de toute question de résistance intérieure. Mais le rendement ainsi calculé ne représente pas du tout le rendement mécanique de la cuve. Une cuve électrolytique, avec un rendement électrique donné, peut travailler sous une différence de

potentiel de 3, 4, 5 ou 6 volts, et le rendement mécanique sera exactement moitié moindre dans le dernier cas que dans le premier, bien que le rendement électrique soit le même. Le nombre total d'unités de chaleur représenté par la transformation d'un produit déterminé en d'autres produits dans certaines conditions connues, peut être établi assez exactement au moyen des données thermo-chimiques que nous possédons actuellement. Le nombre total d'unités d'énergie électrique développées par un courant de force électro-motrice et d'intensité connues peut encore être déterminé avec exactitude. Le nombre d'unités de quantité d'électricité qui entrent en jeu dans une décomposition, est également connu ; et il en est de même de la force électro-motrice minima nécessaire à cette décomposition. Ainsi, la transformation du chlorure de sodium dissous en chlore gazeux et soude caustique exige 805 calories par molécule-grammes de chlorure de sodium, et la force électro-motrice minima nécessaire à la décomposition de ce sel est de 2,3 volts. Or, en pratique, cette force électro-motrice est de 4 volts ; en sorte qu'une méthode électrolytique qui exige ce voltage, et dont le rendement électrique est de 80 %, n'a qu'un rendement mécanique de 46 %. Je ne prétends certes pas que l'on puisse atteindre le rendement théorique, mais c'est à cette limite qu'il faut toujours se rapporter lorsqu'on étudie les procédés électro-chimiques, qu'on les compare, ou qu'on cherche à les perfectionner. Et, de ce fait, il y a encore certainement 50 % à gagner dans la décomposition électrolytique du sel marin Cette possibilité a été mise en doute ou ignorée intentionnellement par ceux qui se sont engagés dans l'exploitation de procédés particuliers ; mais cet état d'esprit rappelle assez bien celui de ces métallurgistes anglais qui s'acharnent à préférer l'antique essai du cuivre par voie sèche aux méthodes précises et rapides que les chimistes nous ont données.

Comparer d'une façon exacte les mérites respectifs des méthodes chimiques et des méthodes électrolytiques est encore actuellement chose impossible. S'il n'en était pas ainsi, le choix serait déjà fait, et la présente étude n'aurait pas de raison d'être. Mais il est permis d'établir *grosso modo* les points faibles et les points forts de chaque type de fabrication.

Le procédé électrolytique est direct, propre, peu coûteux comme main-d'œuvre ; enfin il ne donne pas de sous-produits. Par contre, les appareils qu'il exige sont nombreux, coûteux, et leur usure est rapide.

Le procédé chimique donne de grands rendements avec des appareils peu nombreux, très grands, de prix relativement faible et n'exigeant que de rares réparations. Par contre, il exige une main-d'œuvre considérable et donne une quantité énorme de sous-produits encombrants et de valeur négative.

Prophétiser me paraît une besogne inutile, et, pour ma part, je décline le rôle ingrat de devin. Il est cependant permis de croire que le jour où l'on saura construire des appareils moins coûteux et plus résistants, les procédés électrolytiques seront à même de lutter très avantageusement contre les anciennes méthodes. En l'absence de données plus précises, nous devons nous borner à attendre l'issue de ce conflit industriel.

Fabrication du sulfocyanure de baryum au moyen des mélanges épurants du gaz d'éclairage.

Par **M. V. Holbling**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, n° 10).

J'ai publié, il y a quelque temps, une série de recherches sur la préparation du sulfocyanure de calcium et du sulfocyanure de potassium au moyen du bleu de Prusse, en employant comme matière première les mélanges épurants du gaz d'éclairage (1). En raison des nouvelles applications du sulfocyanure de baryum dans l'industrie de la teinture, il m'a paru intéressant de rechercher si les mêmes mélanges épurants ne pourraient pas être utilisés à la préparation directe de ce corps. Jusqu'ici — du moins en ce qui concerne l'utilisation de ces matières premières — le sulfocyanure de baryum a été préparé en épuisant le mélange par l'eau bouillante, évaporant la solution de sulfocyanure d'ammonium obtenue et la précipitant par le sulfate de cuivre en présence d'acide sulfureux. Finalement le sulfocyanure de cuivre est décomposé par le sulfure de baryum.

Il existe encore une modification du procédé Marasse (2) qui consiste à traiter le bleu de Prusse par un mélange de soufre et de baryte caustique. Les rendements sont excellents ; mais la méthode est inapplicable industriellement, en raison du prix élevé de la baryte.

Je me suis donc borné, dans mes expériences, à l'emploi du sulfure de baryum. Afin de suivre plus exactement la réaction que je cherchais à réaliser, j'ai commencé par opérer sur du bleu de Prusse pur.

(1) *Mitth. d. k. k. technol. Gewerbemus*, 1896. — (2) *Brevet allemand*, n° 28137.

Le bleu de Prusse fraîchement précipité renferme 42 °/₀ de Fe^7Cy^{18}. Il a été soumis à l'ébullition en présence de volumes variables d'une solution concentrée de sulfure de baryum. Dans les divers essais, la durée de l'ébullition a varié de 10 minutes à 4 heures. L'eau évaporée était remplacée d'une façon continue. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau ci-joint.

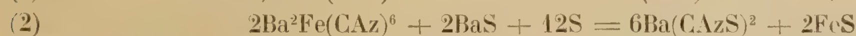
Les solutions obtenues renfermaient du ferrocyanure de baryum en quantités équivalentes au bleu de Prusse décomposé. Pour les essais de longue durée et faits en présence d'un grand excès de sulfure de baryum, la solution renfermait également une petite quantité de sulfocyanure de baryum.

Employé Bleu de Prusse à 42 °/₀ Fe^7Cy^{18} (grammes)	Employé Sulfure de Baryum à 61 °/₀ BaS (grammes)	Durée de l'ébullition	Bleu de Prusse non décomposé (grammes)
10	10	10 minutes	4,05
10	10	1 heure	3 97
10	20	1 —	3,72
10	50	1 —	3,11
10	100	1 —	2,63
10	100	4 —	2,54

Des résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes : Il est indispensable de forcer la proportion du sulfure de baryum et d'augmenter la durée de l'ébullition pour décomposer une grande quantité de bleu de Prusse. Mais, même dans ces conditions, on n'obtient que du ferrocyanure de baryum mélangé d'un peu de sulfocyanure. Dans tous les cas, la décomposition intégrale ne peut être réalisée.

J'ai alors cherché à appliquer le chauffage sous pression. Dès le début, j'ai pu observer que, déjà après une cuisson très courte (un quart d'heure à une demi-heure) sous une pression de deux à trois atmosphères, et en présence d'un grand excès de sulfure de baryum, le bleu de Prusse est transformé presque quantitativement en sulfocyanure de baryum. La nécessité d'un excès de sulfure de baryum s'explique par la proportion de soufre nécessaire à la formation du sulfocyanure. La réaction s'effectue d'après les deux équations suivantes :


(1) $$Fe^8, 3Fe^2(CAz)^{12} + 12BaS = 6Ba^2Fe(CAz)^6 + 8FeS + 4S$$


(2) $$2Ba^2Fe(CAz)^6 + 2BaS + 12S = 6Ba(CAzS)^2 + 2FeS$$

J'ai donc entrepris une nouvelle série d'expériences, dans lesquelles j'employais un excès de soufre, et juste la quantité de sulfure de baryum théoriquement nécessaire à la formation du sulfocyanure de baryum. J'ai employé, comme précédemment 10 grammes de bleu de Prusse à 42 °/₀ de Fe^7Cy^{18}, 11,5 grammes de sulfure de baryum, soit une quantité supérieure de 5 °/₀ seulement à la quantité théorique, et enfin 2,63 grammes de soufre, soit une quantité encore supérieure de 5 °/₀ à la quantité théorique. Le mélange a été chauffé en autoclave pendant une demi-heure à la pression de trois atmosphères. Dans ces conditions, la décomposition n'a pas encore été complète, probablement à cause de l'excès insuffisant de soufre et de sulfure de baryum.

La cuisson a été alors prolongée sous la même pression, et des prises d'essai ont été prélevées de demi-heure en demi-heure. Au bout de trois heures, il ne restait plus trace de bleu de Prusse non décomposé.

J'ai opéré ensuite, dans les mêmes conditions, sur de plus fortes quantités. En portant la charge de bleu de Prusse à 1 kilogramme, il a fallu prolonger la cuisson sous pression jusqu'à six et même huit heures pour obtenir un rendement quantitatif.

Les résultats de tous ces essais, bien qu'obtenus en partant du bleu de Prusse, du sulfure de baryum et du soufre, montrent qu'il serait possible d'utiliser industriellement les résidus de l'épuration du gaz à la production du sulfocyanure de baryum. Outre le bleu de Prusse, on sait que les mélanges épurants contiennent une notable proportion de soufre, en sorte que la préparation du sulfocyanure de baryum consisterait en une simple cuisson de ces substances pendant plusieurs heures sous pression en présence d'un léger excès (5 °/₀) de sulfure de baryum. D'autres essais m'ont d'ailleurs montré qu'en élevant à 10 ou 15 °/₀ l'excès de sulfure de baryum, la durée de la cuisson peut être réduite à une demi-heure pour une pression de trois atmosphères. Dans ces conditions, la transformation du bleu de Prusse en sulfocyanure de baryum est complète.

Il reste ensuite à extraire le sulfocyanure de baryum de la solution obtenue par filtration du mélange après cuisson. Cette liqueur contient, comme nous l'avons dit, un excès de sulfure de baryum.

Deux moyens se présentent pour traiter industriellement ces liqueurs. Le premier consiste à les traiter par un courant d'acide sulfureux jusqu'à réaction neutre. Dans ces conditions, le sul-

fure de baryum est transformé en thiosulfate de baryte avec mise en liberté de soufre, d'après l'équation :



$$2BaS + 3SO^2 = 2BaS^2O^3 + S.$$

On sépare le précipité par filtration. La solution claire renferme, outre le sulfocyanure de baryum, une petite quantité de sulfite de baryte. On l'évapore jusqu'à ce que sa densité soit voisine de 1,38. Dans ces conditions tout le sulfite de baryum se sépare sous forme insoluble. Le liquide clair est décanté et évaporé à nouveau jusqu'à ce que sa densité atteigne 1,75 — 1,79. A ce degré de concentration le sulfocyanure de baryum cristallise.

Le précipité formé de thiosulfate de baryte et de soufre est chauffé de manière à transformer le thiosulfate en sulfure de baryum et soufre. Ce mélange peut alors être utilisé de nouveau à la décomposition d'une autre charge de mélange épurant.

Le résidu solide de la cuisson renferme du sulfure de fer insoluble. A l'air, ce sulfure est oxydé avec mise en liberté de soufre. Ce soufre, évidemment, ne peut plus être utilisé à la production de sulfocyanure. Mais le mélange lui-même, après avoir été traité en vue de l'extraction du ferrocyanure de potassium, peut être utilisé comme produit sulfureux dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Le second mode de traitement consiste à diriger dans la solution un courant d'acide carbonique qui décompose le sulfure de baryum et précipite la baryte à l'état de carbonate. L'hydrogène sulfuré qui se dégage peut être recueilli et utilisé d'une façon quelconque. Quant au carbonate de baryte, il est recueilli par filtration et transformé en sulfate au moyen d'acide sulfurique. Ce sulfate de baryte, calciné avec du charbon, régénère le sulfure de baryum qui sert à la fabrication du sulfocyanure.

Préparation de l'alumine pour la fabrication de l'aluminium.

Par **M. J. Sutherland**

(Journ. of. Soc. of. Chem. Ind., 1896, p. 729).

Le procédé dont nous voulons parler est celui de Bayer, employé à l'usine de Larne Harbour. La matière première est la bauxite de *County Antrim*, qui est composée approximativement de 56 % d'alumine, 3 % d'oxyde ferrique, 12 % de silice, 3 % d'acide titanique et 26 % d'eau. Le minerai est broyé, tamisé, et ce qui passe à travers le crible est calciné pour détruire toute matière organique. Il convient d'éviter une trop grande élévation de température, qui rendrait la matière plus résistante à l'attaque. L'appareil à calciner est du type Oxland et Hocking. Il consiste en un tube de fer de 33 pieds de long et de 3 pieds 1/4 de diamètre, doublé de briques réfractaires et monté sur galets de sorte qu'il peut être animé d'un mouvement de rotation. Il est incliné et chauffé par un foyer placé à la partie inférieure ; les gaz de la combustion se rendent, à travers le tube, à une cheminée placée à l'extrémité. Le minerai est chargé d'une façon continue à la partie supérieure ; par suite de la rotation du tube il se rend lentement à l'autre extrémité, où il est déchargé sur une plateforme percée d'un orifice juste assez grand pour permettre aux morceaux de passer. De là, il est renvoyé dans un tube tournant de 30 pieds de long et de 2 1/2 de diamètre, placé au-dessous et incliné dans la direction opposée à celle du tube où se fait la calcination. Il est refroidi par l'air d'une machine soufflante, et conduit à un second broyeur où il est broyé assez fin pour passer à travers un tamis de 30 mailles par pouce linéaire. Il est alors prêt pour le traitement chimique. L'alumine broyée est attaquée dans des cuves par une solution de soude caustique de densité 1,45. La cuve est munie d'ouvertures d'introduction et de décharge ; son enveloppe porte une soupape de sûreté, une entrée pour l'introduction de la vapeur, et une sortie pour l'eau.

La solution de soude est d'abord introduite en proportion convenable, et le minerai (ordinairement 3 tonnes) est ajouté lentement au moyen d'un appareil élévatoire, les palettes étant mises en mouvement pendant tout ce temps de façon à avoir un mélange intime. On ferme l'ouverture d'introduction de la charge, envoie la vapeur et élève peu à peu la pression jusqu'à 70 ou 80 livres par pouce carré, que l'on maintient pendant deux ou trois heures jusqu'à réaction complète. Le robinet de vidange est alors ouvert et le contenu de l'appareil est chassé par sa propre pression dans des réservoirs placés à la partie supérieure du bâtiment. La solution est étendue de façon à réduire sa densité à 1,23 et la solution d'aluminate de soude est séparée par le filtre-presse du dépôt rouge résiduel. Ce résidu insoluble est lavé, puis rejeté. On ne lui a encore trouvé aucune application. La liqueur filtrée est clarifiée à nouveau à travers de la sciure de bois contenue dans des cuves doublées de plomb, à parois inclinées, de 10 pieds de long, 6 de large et 3 de profondeur avec un rebord intérieur à 6 pouces du fond, sur lequel est placé un cadre portant un tamis à mailles de 1/8 de pouce. Cette seconde filtration est nécessaire pour obtenir de l'aluminate de soude convenablement pur.

La solution d'aluminate de soude peut être entièrement décomposée par l'acide carbonique :

mais cela nécessite une régénération ultérieure de la soude du carbonate. Dans le procédé Bayer l'aluminate est introduit dans des réservoirs de décomposition circulaires. La précipitation de l'hydrate d'alumine est effectuée par l'addition d'un excès de la même substance. Une quantité convenable d'hydrate d'alumine est introduite dans l'appareil à décomposition où l'on envoie ensuite l'aluminate. Le tout est soumis à une continuelle agitation. Au bout de 36 heures 70 % de l'alumine en combinaison avec la soude a été précipitée. On cesse d'agiter, l'oxyde se dépose, et la liqueur décantée est conduite dans des réservoirs à liqueurs faibles. La bouillie d'hydrate est passée au filtre-presse ; on en met en réserve une quantité suffisante pour décomposer l'aluminate dans une opération suivante. La liqueur filtrée est encore conduite dans un réservoir à liqueurs faibles. Les tourteaux sont lavés sur place jusqu'à ce qu'ils ne contiennent plus de soude et séchés autant que possible par un courant d'air chaud. L'alumine séchée est conduite dans un four de calcination. Après calcination, l'alumine est étendue sur une aire dalée, froide.

Les liqueurs faibles provenant de la décomposition de l'aluminate ont une densité de 1,2 et doivent être concentrées dans un évaporateur à triple effet jusqu'à ce qu'elles acquièrent une densité de 1,45 pour pouvoir attaquer la bauxite calcinée. L'eau évaporée de la solution est à la température de 100° et étant pure, peut être employée pour laver l'alumine hydratée et alimenter le générateur Toutes les eaux résiduelles de la fabrication sont recueillies dans une citerne placée dans la cour, et pompées pour être employées à laver le résidu rouge, dissoudre la soude, etc., de sorte qu'on retrouve ainsi de petites quantités de soude ou d'aluminate qui auraient pu être perdues au cours du traitement.

Etude sur les percarbonates. Préparation d'une nouvelle classe de substances oxydantes. (Percarbonate de potasse).

Par **E. J. Constam** et **A. von Hausen**

(*Zeits. f. Electrochemie*, III, 137-144).

Quand les carbonates alcalins ou le carbonate d'ammoniaque sont dissous dans l'eau, ils sont dissociés en ions $\overset{+}{M^2}$ et $\overline{CO^3}$. Par leur électrolyse nous obtenons à la cathode de l'hydrogène, et l'hydrate de la base constituante, à l'anode de l'oxygène et un bicarbonate. On peut s'attendre à ce que, si l'on ajoute graduellement de l'eau à du carbonate solide, la dissociation intervient, les ions $\overset{+}{M}$ et $\overline{MCO^3}$ se formant d'abord, et une dissociation complète intervenant dans les 3 ions pour une dilution plus forte. Dans des conditions convenables les ions MCO^3 peuvent s'unir pour former une nouvelle molécule, MCO^3-MCO^3 à la façon dont l'acide persulfurique dérive de l'acide sulfurique.

Les auteurs trouvent que ces conditions se réalisent effectivement. Quand une solution saturée de carbonate de potasse est électrolysée, le dégagement d'oxygène diminue à l'anode avec la température, et cesse lorsque celle-ci atteint — 10°. A la place du précipité cristallin de bicarbonate de potasse, il s'est formé une poudre amorphe bleuâtre ; c'est un percarbonate de potasse $K^2C^2O^6$. Pour obtenir un bon rendement, la solution doit être maintenue saturée. Elle est électrolysée entre deux lames de platine dans un vase muni d'un diaphragme, et maintenu dans un mélange réfrigérant. On emploie de trois à six accumulateurs. L'anode est constituée par un fil de platine, la cathode par une lame de même métal. La température ne doit pas dépasser 0°, le rendement est le meilleur quand elle est maintenue dans le voisinage de — 15°.

Le percarbonate de potasse est rapidement décomposé par l'eau à la température ordinaire. Le sel formé dans la réaction peut cependant être rapidement jeté sur un filtre, et, sans être lavé, placé sur une plaque poreuse, dans un exsiccateur, sur de l'acide phosphorique anhydre. En se desséchant il devient presque blanc. La poudre amorphe, ainsi préparée, est très hygrométrique et elle contient toujours du bicarbonate et du carbonate neutre de potasse. Légèrement chauffé, le percarbonate de potasse se décompose en carbonate, acide carbonique et oxygène.



$$C^2O^6K^2 = CO^3K^2 + CO^2 + O.$$

Il peut être dissous dans l'eau froide presque sans décomposition ; dans l'eau à la température ordinaire, il dégage de l'oxygène et forme du bicarbonate.



$$K^2C^2O^6 + H^2O = 2KHCO^3 + O.$$

En présence de substances oxydables, il agit comme oxydant. Il décolore la solution d'indigo, blanchit le coton, la soie, la laine. Il transforme le sulfure de plomb en sulfate.

Dans certaines circonstances le percarbonate de potasse agit comme réducteur. Ainsi l'on a :



$$MnO^2 + C^2O^6K^2 = CO^3Mn + CO^3K^2 + O^2.$$

La réaction est identique avec les oxydes de plomb ou d'argent.

Cette manière de se comporter montre que le percarbonate est en réalité le carbonate neutre d'un oxyde supérieur, le peroxyde de potassium. Comme les oxydes supérieurs des métaux alcalins, c'est un agent réducteur aussi bien qu'un agent oxydant ; et de même que les suroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, il produit de l'eau oxygénée lorsqu'on le met en contact avec les acides, tels que l'acide sulfurique étendu.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur les méthodes d'analyse des nitrates de thorium du commerce et la séparation des oxydes de thorium et de cérium.

Par **R. Fresenius et E. Hintz.**

(*Zeitsch. für analyt. Chemie*, XXXV, p. 525-554)

Nous devions nous prononcer sur la composition d'une série de onze manchons à incandescence, fabriqués durant la période de mars à octobre 1895.

Les questions suivantes nous étaient posées par le 1er Tribunal de Berlin :

1° *Peut on considérer les quantités d'oxyde de cérium indiquées dans les tableaux d'analyse ci-après comme impuretés, comme de simples souillures que les procédés de fabrication en usage à l'époque n'étaient pas en état d'éliminer ?*

2° *Doit on plutôt conclure, en raison de l'élévation des chiffres donnés pour l'oxyde de cérium, que celui-ci était intentionnellement laissé dans les solutions, voire même ajouté ?*

Le tableau ci-dessous présente la composition des manchons en question, en rapportont les chiffres aux poids des manchons eux-mêmes.

	F. H. Aschner et Cie Berlin g	C. H. Stobwasser et Cie Berlin g	F. Butzke et Cie Berlin g	Emile Billeit Berlin g	Horrwitz et Saalfeld Berlin g	C. Kramme Berlin g	Fried. Siemens et Cie Berlin g	Meteor Berlin g	S. Salzmann Berlin g	Neue Gasglühlicht Act.-Ges., Berlin g	Fritz Trendel g
Oxyde de thorium . .	0,5664	0 5134	0.3095	0,3283	0,6826	0.5002	0,7785	0,5699	0.5338	0,5456	0,5185
Oxyde de cérium . . .	0.0035	0,0071	0,0065	0,0028	0,0026	0,0040	0,0056	0,0070	0,0073	0,0045	0,0049
Oxyde d'yttrium . . .	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oxyde de néodyme . .	—	—	0,0032	0,0012	Traces	—	Traces	—	—	—	0,0004
Oxyde de zirconium . .	—	Traces	—	—	—	0,0005	Traces	—	—	Traces	—
Chaux	0 0061	0,0034	0.0014	0 0015	0,0043	0,0039	0,0016	0.0023	0,0016	0.0008	0.0034
Magnésie	0,0004	0.0007	0,0004	0,0005	0,0006	0.0006	0,0002	0.0005	0 0009	0.0003	0.0007
Somme	0,5778	0,5246	6,3210	0,3343	0,6901	0,5092	0,7859	0,5797	0,5436	0,5512	0,5279

Si l'on considère comme égales à 100 les sommes ci-dessous indiquées, le pourcentage des éléments séparés se présente comme il suit :

Fournisseurs des Manchons	F. H. Aschner et Cie Berlin 0/0	C. H. Stobwasser et Cie Berlin 0/0	F. Butzke et Cie Berlin 0/0	Emile Billeit Berlin 0/0	Horrwitz et Saalfeld Berlin 0/0	C. Kramme Berlin 0/0	Fried. Siemens et Cie Berlin 0/0	Meteor Berlin 0/0	S. Salzmann Berlin 0/0	Neue Gasglühlicht Act.-Ges., Berlin 0/0	Fritz Trendel 0/0
Oxyde de thorium . .	98,03	97,87	96,42	98,20	98,91	98,23	99,06	98,31	98.20	98,98	98,22
Oxyde de cérium . . .	0,61	1,35	2,02	0,84	0,38	0,78	0,71	1,21	1,34	0,82	0,93
Oxyde d'yttrium . . .	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oxyde de néodyme . .	—	—	1,00	0,36	Traces	—	Traces	—	—	—	0,08
Oxyde de zirconium . .	—	Traces	—	—	—	0.10	Traces	—	—	Traces	—
Chaux	1,05	0,65	0,44	0,45	0.62	0,77	0,20	0,40	0,29	0.15	0,64
Magnésie	0,07	0,13	0,12	0,15	0,09	0,12	0.03	0,08	0,17	0,05	0,13
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Les manchons ont été prélevés en :	Octobre 1895	Avril 1895	Mars 1895	Mars 1895	Mars 1895	Juillet 1895	Juin 1895	Fin Août 1895	Avril 1895	Août 1895	Mars 1895

Rappelons en quelques mots la méthode de préparation industrielle des manchons : on imprègne les tissus appropriés avec ce qu'on appelle la *solution éclairante*. Celle-ci contient des ni-

trates de thorium et de cérium, ce dernier se trouvant toujours en quantité moindre. Les manchons imprégnés sont ensuite séchés et livrés au commerce. Avant leur emploi, ils sont incinérés au moyen d'une flamme de gaz arrivant sous pression, qui détruit la matière organique. On obtient ainsi les manchons d'éclairage connus, qui, tout en conservant l'aspect des tissus, ne contiennent en réalité que les oxydes de thorium et de cérium, avec des traces d'oxydes de magnésium et de calcium s'y trouvant comme impuretés.

Si on veut répondre aux questions qui nous ont été posées, il est indispensable de se rendre compte du degré de pureté des nitrates de thorium du commerce, notamment de ceux préparés durant la période de mars à octobre 1895.

Le nitrate de thorium peut être retiré industriellement de deux matières brutes essentiellement différentes :

a) de la thorite ou de l'orangite de Norwège ;

b) de la monazite.

La thorite et l'orangite contiennent des quantités variables d'oxyde de thorium, suivant le degré d'impureté du minerai. Ainsi, on trouve dans le commerce, à côté d'échantillons très pauvres, d'autres renfermant jusqu'à 50 $^0/_0$ et au-dessus d'oxyde de thorium. C'est ce dont nous avions eu occasion de nous assurer en faisant des analyses de contrôle pour plusieurs maisons importantes de Norwège. *Toujours est-il que les vraies thorites et orangites sont caractérisées par leur teneur relativement insignifiante en oxydes autres que le thorium, à savoir : cérium, yttrium,* etc.

Il en est tout autrement avec les monazites. Ces minerais contiennent notamment, comme notre expérience de contrôle nous l'a démontré, de 4 à 5 $^0/_0$ d'oxyde thorium et à côté de cela, 50 et même 60 $^0/_0$ des bases de la famille du cérium, c'est-à-dire : oxydes de cérium, néodyme, lanthane, etc.

Il est évident, d'après cela, que la préparation industrielle du nitrate de thorium pur est plus facile si l'on part des thorites que si l'on part des monazites. C'est pourquoi nous avons mentionné, — partout où cela était possible, — de quel minerai (thorite ou monazite) on s'était servi pour la préparation des nitrates soumis à notre analyse.

Quand nous avons essayé, en 1896, de nous procurer des échantillons de nitrate de thorium provenant de la fabrication durant la période de mars à octobre 1896, nous nous sommes heurtés à cette difficulté que nous n'avons pu le faire chez tous les fabricants. Ainsi, des lettres ont été inutilement échangées avec les maisons J. D. Riedel, Berlin N., et E. de Haën, fabricant de produits chimiques à List, près Hanovre. De même, c'est vainement que nous avons essayé de nous procurer des échantillons de nitrate de thorium préparés à cette époque, dans les maisons qui ont effectivement fait des livraisons pour la préparation du liquide éclairant.

Par contre, nous sommes arrivés à nous procurer, dans une grande maison *se servant des monazites comme point de départ de la fabrication*, des échantillons prélevés sur les produits fabriqués en août 1895, (notamment E. Merk, à Darmstadt), comme le prouvent la facture et le certificat annexés aux actes.

Comme nos efforts n'étaient pas suivis du succès désirable, nous avons fait un détour, en nous adressant à la Société allemande pour l'incandescence, à Berlin. Nous avons reçu de cette dernière un échantillon de nitrate de thorium qui était marqué : « =||= 72 E. de Haën, Chemische Fabrik List vor Hanover. Thorium nitricum 1 Ko. » et portait le cachet : « DH », avec l'emballage original de la maison E. de Haën. Pour mettre hors de doute la date de livraison, le docteur E. Hintz se rendit à l'improviste à la Société d'incandescence et constata que l'échantillon avait été prélevé sur le colis marqué « DH, 47 », dans lequel se trouvaient, antérieurement au prélèvement, 10 flacons de nitrate de thorium (de 63 à 72). Il y avait encore les flacons numérotés de 63 à 71 inclusivement ; il ne manquait que le n° 72. D'après la lettre de voiture (jointe aux actes), le colis avait été expédié le 11 juillet 1895. Donc, nous avons assurément affaire à un échantillon fabriqué par la maison E. de Haën, avant juillet 1895.

Le Dr Hintz trouva à la Société d'incandescence de Berlin, un grand nombre de colis contenant du nitrate de thorium, avec emballage original de Haën. A son choix, le colis marqué « DH, 9 » fut ouvert ; ce colis, d'après la lettre de voiture, avait été expédié le 1er mars 1895. Il renfermait 10 flacons de nitrate de thorium, portant les numéros de 11 à 20. A son choix, le Dr E. Hintz préleva le flacon marqué « A. =||= 17 E. de Haën, Chemical Works List near Hanover (Germany). Thorium nitricum 1 Ko », et avec le cachet : « DH », par conséquent avec l'emballage original de de Haën. De cette façon, nous nous trouvâmes en possession d'un nouvel échantillon de nitrate de thorium provenant de de Haën, à List, et expédié par cette maison en date du 1er mars 1895. Cet échantillon fut envoyé de suite par le Dr Hintz à Wiesbaden, comme le certifie le récépissé des postes joint aux actes.

Nous rendons compte plus bas des résultats de l'examen de ces échantillons. A notre regret, étant pressés par le bref délai de dépôt du rapport, — et ces recherches exigeant un temps inouï, — nous ne pûmes donner la même étendue à l'examen de tous les échantillons.

I. — *Premier échantillon de nitrate de thorium, de E. Merck à Darmstadt, retiré de la monazite dans le mois d'août* 1895.

On a dissous 20 grammes de nitrate de thorium dans l'eau ; la solution a été diluée à 3 litres et traitée à l'ébullition par l'hyposulfite de soude. Le précipité obtenu a été recueilli sur le filtre, soigneusement lavé à l'eau distillée et redissous dans l'acide chlorhydrique. Le soufre resté insoluble fut brûlé et les cendres obtenues fondues avec le bisulfate de potasse. Le produit de la fusion fut dissous dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque. Le précipité, recueilli sur le filtre, lavé, fut redissous dans l'acide chlorhydrique et ajouté à la première solution chlorhydrique. L'ensemble des solutions fut évaporé, le résidu repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et la solution précipitée de nouveau par l'hyposulfite de soude. Le précipité obtenu fut recueilli sur le filtre et lavé. Les filtratum des première et seconde précipitations furent précipités par l'ammoniaque, recueillis sur le filtre, soigneusement lavés, redissous dans l'acide chlorhydrique et évaporés ensemble. Le résidu obtenu fut repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et la liqueur en résultant, précipitée à l'ébullition par l'hyposulfite de soude. Le faible précipité recueilli sur le filtre fut complètement lavé à l'eau distillée, redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'hyposulfite de soude. Les deux filtratum obtenus furent précipités par l'ammoniaque, les précipités recueillis sur le filtre, lavés et dissous dans l'acide azotique, et l'ensemble des solutions précipité encore une fois par l'hyposulfite de sodium. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque et recueilli sur le filtre, puis dissous dans l'acide azotique après lavage complet. La solution fut évaporée à siccité, le résidu repris par l'eau et précipité à chaud par l'acide oxalique.

Le précipité, teinté un peu en violet, fut recueilli sur le filtre et lavé. Il était facile de constater dans ce précipité la présence du néodyme au moyen du spectroscope. Après la calcination du précipité on trouva 0,0660. Le précipité pesé fut fondu avec du bisulfate de potasse. La solution du produit fondu fut précipitée par l'ammoniaque, le précipité recueilli sur le filtre, lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique fut neutralisée par le carbonate de soude et additionnée d'un peu d'acétate de sodium et de quelques gouttes d'acide acétique ; on la traita ensuite par l'hypochlorite de soude, puis on la porta à l'ébullition. Le précipité résultant fut recueilli sur le filtre, et, après lavage, redissous dans l'acide chlorhydrique. La solution obtenue fut soumise encore une fois au traitement par l'hypochlorite de soude. Le précipité qui se produisit fut, après filtration et lavage, redissous dans l'acide azotique ; on le précipita de nouveau par l'ammoniaque ; on le recueillit sur le filtre ; on le lava et le pesa après calcination. On trouva 0,0186 d'oxyde de cérium.

Pour établir l'identité du cérium, l'oxyde de cérium fut traité par fusion avec le bisulfate de potasse. On obtint de cette façon un masse jaunâtre. La solution de ce dernier, traitée par l'eau oxygénée additionnée d'ammoniaque, donna un précipité brunâtre. Le précipité fut recueilli sur le filtre, lavé, dissous dans l'acide azotique ; la solution fut évaporée à siccité et le résidu repris par un peu d'eau. Une partie de la solution fut traitée par l'acide azotique et un peu de bioxyde de plomb, à l'ébullition. Elle donna un précipité jaune. Une autre partie de la dissolution fut traitée par l'hypochlorite de sodium ; elle donna un précipité jaune clair. La solution d'oxyde de cérium, colorée en jaune, était également décolorée par l'acide sulfureux et l'eau oxygénée. Le filtratum obtenu par précipitation avec l'hypochlorite de sodium fut acidulé à l'acide chlorhydrique, porté à l'ébullition et précipité par l'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu fut recueilli sur le filtre, lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique. La dissolution fut évaporée à siccité, le résidu repris par quelques gouttes d'eau et traité par une solution saturée de sulfate de potasse. Le précipité ainsi formé après un long repos, fut lavé avec une solution saturée de sulfate de potasse. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque et redissous dans l'acide azotique après lavage préalable, et de nouveau précipité par l'ammoniaque. Ce dernier précipité, recueilli sur le filtre, lavé et calciné, fut pesé. On a trouvé 0,0286. Ce précipité, en tenant compte de son mode d'obtention ainsi que de l'ensemble de la marche d'analyse, ne pouvait être considéré que comme de l'oxyde d'yttrium.

Pour le constater encore plus sûrement, le précipité pesé fut dissous d'ans l'acide chlorhydrique et la solution additionnée d'acide tartrique et d'ammoniaque. Après un court repos on obtint un précipité. Par cette dernière réaction de précipitation par l'ammoniaque en présence de l'acide tartrique, ainsi que par la solubilité du sulfate double d'yttrium et de potassium dans la solution saturée de sulfate de potassium, l'oxyde d'yttrium diffère d'une façon caractéristique des oxydes voisins.

Le précipité qui s'était formé avec le sulfate de potassium fut dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique après lavage préalable. La solution fut précipitée par l'ammoniaque, le précipité recueilli, lavé et dissous dans l'acide azotique. La solution fut évaporée, le résidu repris par l'eau, la dissolution obtenue précipitée par l'acide oxalique, le précipité obtenu recueilli sur le filtre, lavé, calciné et pesé. On a obtenu 0,0188. Ce précipité peut contenir les oxydes de néo-

dyme et de lanthane. Mais, en tenant compte de ce fait que le spectre du néodyme prédominait, on pouvait considérer ce précipité comme formé d'oxyde de néodyme.

Le résidu de calcination du nitrate de thorium donnait 47,59.

Si on déduit de ce chiffre les quantités d oxydes étrangers (oxydes de cérium, yttrium, néodyme et lanthane), c'est-à-dire sans tenir compte des petites quantités d'autres impuretés telles que chaux et magnésie, on obtient pour l'oxyde de thorium 47,26.

Il s'ensuit que 100 grammes de nitrate de thorium contiennent :

Oxyde de thorium	47 gr. 2600 (1)
Oxyde de cérium	0 gr. 0885
Oxyde de néodyme (et de lanthane)	0 gr. 0940
Oxyde d'yttrium	0 gr. 1430
Acide nitrique, eau et acides non déterminés	52 gr. 4145
	100 gr. 0000

Si l'on prend la somme de ces résidus réfractaires, (oxydes de thorium, cérium, néodyme, lanthane et yttrium, qui peuvent passer dans les manchons préparés avec ce nitrate de thorium), égale à 100, on calcule les éléments composants comme suit :

Oxyde de thorium	99,317 °/₀
— cérium	0,186 »
— néodyme (et de lanthane)	0,277 »
— d'yttrium.	0,300 »
Somme.	100,000 »

Ces derniers chiffres sont directement et facilement comparables avec le pourcentage calculé dans le tableau qui rend compte de la composition des manchons en question.

II. — *Second échantillon provenant de E. de Haën, de List, près Hanovre, du 11 juillet 1895.*

1. — 100 grammes de nitrate de thorium furent dissous dans l'eau. La solution fut diluée jusqu'à dix litres environ, et précipitée par l'hyposulfite de soude à l'ébullition. Le précipité obtenu fut recueilli sur filtre, lavé complètement et dissous dans l'acide chlorhydrique. Le soufre resté insoluble fut brûlé. Les cendres furent fondues avec le bisulfate de potasse, le produit fondu dissous dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque. Le précipité obtenu, recueilli sur le filtre, fut lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique et ajouté à la première solution. Les solutions réunies furent évaporées à siccité ; le résidu repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; la solution fut diluée à dix litres et précipitée à nouveau par l'hyposulfite de soude. Le précipité fut recueilli sur le filtre et lavé.

Les filtratum obtenus par les première et seconde précipitation furent précipités séparément par l'ammoniaque. Les précipités furent recueillis sur le filtre, lavés complètement, redissous dans l'acide chlorhydrique, et les liqueurs réunies évaporées à siccité. Le résidu fut repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et traité à l'ébullition par l'hyposulfite de soude. Le petit précipité qui se forma fut recueilli sur le filtre et lavé complètement.

2. — Les deux derniers précipités obtenus par l'hyposulfite de soude furent dissous dans l'acide chlorhydrique. Le soufre resté insoluble fut brûlé et les cendres traitées comme il est mentionné plus haut. La solution très étendue fut précipitée par l'acide oxalique à chaud. Le précipité, après deux jours de repos, fut recueilli sur filtre et lavé.

3. — Le liquide provenant de la filtration du précipité formé par l'acide oxalique dans le paragraphe 2, fut évaporé. Dans le résidu, l'acide oxalique fut détruit par calcination. Le nouveau résidu fut dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution un peu acide traitée par l'acide oxalique. Il se produisit un petit précipité qui fut recueilli et ajouté au premier précipité d'oxalate. Le filtratum fut évaporé, l'excès d'acide oxalique détruit par la calcination, le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution évaporée. Le résidu obtenu fut dissous dans l'eau et la solution additionnée de quelques gouttes d'acide fluorhydrique. Comme il ne se formait aucun précipité, la solution fut évaporée après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué avec de l'eau et précipitée par l'ammoniaque On a obtenu un très petit résidu, qui, en majeure partie, contenait de l'oxyde hydraté de fer, et dans lequel, par l'examen microchimique, on a pu constater nettement la présence de l'oxyde de zirconium. Pour cela, une goutte de la solution de ce résidu fut évaporée sur le porte-objet du microscope, puis additionnée d une goutte d'eau et d'une goutte d'oxalate acide de potassium. Après dessication on observa au microscope les petits cristaux très caractéristiques d'oxalate double de zirconium et de potassium.

4. — Le filtratum obtenu par la troisième précipitation avec l'hyposulfite de soude, dans le paragraphe 1, fut précipité par l'ammoniaque. Le précipité, recueilli sur le filtre, lavé, fut dissous

(1) Dans ces chiffres sont compris les résidus réfractaires des impuretés non déterminées, comme chaux e magnésie.

dans l'acide azotique, la solution évaporée à siccité, et le résidu repris par l'eau. La silice restée insoluble fut séparée par filtration, lavée, calcinée et pesée. On obtint 0,0428 de silice. Pour s'assurer de son identité, cette dernière fut fondue avec le carbonate de soude, et de la dissolution du produit fondu, la silice fut précipitée de nouveau par évaporation à siccité avec l'acide chlorhydrique. Le filtratum de la silice, contenant les autres nitrates, fut précipité à chaud par l'acide oxalique. Le précipité, coloré visiblement en violet, fut recueilli et lavé. Il donna, au spectroscope, le spectre du néodyme fortement accusé. Après calcination, le précipité pesait 0,1395.

5. — Le précipité pesé fut fondu avec le bisulfate de potasse et la dissolution du produit fondu précipitée par l'ammoniaque. Le précipité recueilli et lavé fut dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique fut neutralisée presque entièrement par le carbonate de soude additionné d'acétate de soude et d'acide acétique, traité par l'hypochlorite de soude et porté à l'ébullition. Le précipité ainsi obtenu fut recueilli, lavé, redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution précipitée encore une fois de la même façon. Ce dernier précipité fut, après lavage, redissous dans l'acide azotique et précipité de nouveau par l'ammoniaque, puis recueilli, lavé, calciné et pesé. On obtint 0,0486 d'oxyde de cérium. Pour constater l'identité de cet oxyde de cérium, on l'a fondu avec du bisulfate de potasse. On obtint un fusil jaune. La dissolution filtrée de cette dernière, étant traitée par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, engendra un précipité marron clair. En précipitant la même solution par l'hypochlorite de sodium, on obtint un précipité jaune clair.

6. — Les filtratum obtenus au paragraphe 5 avec l'hypochlorite de sodium furent acidulés par l'acide sulfurique, portés à l'ébullition et précipités par l'ammoniaque. Le précipité fut recueilli, lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution obtenue évaporée à siccité, le résidu dissous dans quelques gouttes d'eau et traité par la solution concentrée de sulfate de potasse. Le précipité ainsi obtenu, après un long repos, fut recueilli sur le filtre et lavé avec la solution concentrée de sulfate de potasse. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque ; le précipité recueilli, lavé, dissous dans l'acide azotique, et précipité de nouveau par l'ammoniaque. Le précipité obtenu fut recueilli, lavé, calciné et pesé. On obtint 0,0373.

Ce précipité, d'après toutes ses propriétés, et comme il suit de la marche générale de l'analyse, doit être considéré comme de l'oxyde d'yttrium Pour le mettre en évidence, le précipité, pesé, fut dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution traitée par le tartrate d'ammonium. Après un court repos il se forma un précipité. Par cette dernière réaction de précipitation par l'ammoniaque en présence de l'acide tartrique, ainsi que par la solubilité de son sulfate double dans la solution saturée de sulfate de potassium, l'oxyde d'yttrium diffère d'une façon caractéristique des oxydes voisins.

7. — Le précipité qui s'était formé au paragraphe 6 avec le sulfate de potassium fut dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique après lavage préalable. La solution fut précipitée par l'ammoniaque, le précipité recueilli, lavé et dissous dans l'acide azotique. La solution fut évaporée, le résidu repris par l'eau, la dissolution obtenue précipitée par l'acide oxalique, le précipité obtenu recueilli sur le filtre, lavé, calciné et pesé. On obtient 0,0521. Ce précipité pouvait contenir les oxydes de néodyme et de lanthane. Mais, en tenant compte de ce fait que le spectre du néodyme prédominait, on pouvait admettre qu'il était formé d'oxyde de néodyme.

8. — Le filtratum provenant de la précipitation par l'acide oxalique dans la solution aqueuse (V. paragraphe 4) fut évaporé à siccité. Le précipité fut calciné et repris par l'acide chlorhydrique ; la solution fut précipitée par l'ammoniaque. Le précipité obtenu, qui se composait d'oxyde de fer hydraté, fut recueilli sur le filtre, calciné et pesé. On obtint 0,0123 d'oxyde de fer. La présence de l'urane n'a pas pu être constatée.

9. — La solution provenant de la précipitation par l'ammoniaque, dans le paragraphe 1, du filtratum de premier traitement par l'hyposulfite de soude, dont le précipité était séparé par filtration, fut traité par l'acide chlorhydrique, et modérément évaporé. Le soufre mis en liberté fut recueilli, lavé et brûlé. On obtint ainsi 0,0080 de résidu qui, après essai, fut reconnu être de la silice. Le filtratum, traité par l'oxalate d'ammonium, donna 0,0110 de chaux qui, après essai spectroscopique, fut reconnue exempte de strontiane et de baryte. On a constaté, dans le filtratum de précipitation de la chaux par l'oxalate, la présence d'une petite quantité de magnésie, (0,0013).

Le résidu de calcination du nitrate de thorium était de 46,42 %. Si on déduit de ce chiffre la somme d'impuretés déterminée, on obtient pour l'oxyde de thorium 46,2066.

100 grammes de nitrate de thorium contiennent donc :

Oxyde de thorium	46,2066	grammes
— cérium	0,0463	»
— néodyme (et de lanthane)	0.0521	»
— d'yttrium	0.0373	»
— zirconium	traces	
Chaux	0.0110	»
Magnésie	0,0113	»
Oxyde de fer	0,0123	»
Silice	0 0508	»
Acide azotique, eau et autres acides non déterminés	53,5823	»
Somme	100,0000	»

Si on prend la somme des bases ci-dessus indiquées et de la silice, qui toutes sont réfractaires, et, par conséquent, peuvent passer dans les manchons préparés avec ce nitrate de thorium, égale à 100, on calcule les éléments composants comme suit :

Oxyde de thorium	99,546 °/₀
— cérium	0,100 »
— néodyme (et de lanthane)	0,112 »
— yttrium	0,080 »
— zirconium	traces
Chaux	0,024 »
Magnésie	0,003 »
Oxyde de fer	0, 26 »
Silice	0,109 »
Somme	100,000 »

Ces derniers chiffres sont facilement et directement comparables avec le pourcentage indiqué dans le tableau qui rend compte de la composition des manchons en question.

III. — *Troisième échantillon provenant de E. de Haën, de List, près Hanovre, en date du 1er mars 1895.*

20 grammes de nitrate de thorium furent dissous dans l'eau. La solution fut diluée jusqu'à trois litres environ, et précipitée par l'hyposulfite de soude à l'ébullition. Le précipité obtenu, recueilli sur le filtre, lavé complètement fut redissous par l'acide chlorhydrique. Le soufre, resté insoluble, fut brûlé. Les cendres furent fondues avec le bisulfate de potasse, le produit fondu dissous dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque. Le précipité obtenu, recueilli sur le filtre, fut lavé, redissous dans l'acide chlorhydrique et ajouté à la première solution. Les solutions réunies furent évaporées à siccité, le résidu repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La solution fut diluée et précipitée à nouveau par l'hyposulfite de soude. Le précipité fut recueilli sur le filtre et lavé.

Les filtratum obtenus par les première et seconde précipitations furent précipités séparément par l'ammoniaque. Les précipités furent recueillis sur le filtre, lavés complètement, redissous dans l'acide chlorhydrique, et les liqueurs réunies evaporées à siccité. Le résidu fut repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et traité à l'ébullition par l'hyposulfite de soude. Le petit précipité qui se forma fut recueilli sur le filtre et lavé complètement, puis redissous encore dans l'acide chlorhydrique, et la précipitation avec l'hyposulfite répétée dans les mêmes conditions.

Les filtratum obtenus dans les deux dernières précipitations par l'hyposulfite de soude furent précipités par l'ammoniaque, les précipités recueillis, lavés et redissous dans l'acide azotique; les deux liqueurs réunies furent précipitées de nouveau prr l'hyposulfite Le filtratum fut traité par l'ammoniaque, et le précipité, après lavage redissous dans l'acide azotique. La liqueur fut évaporée à siccité, le résidu repris par l'eau et précipité à chaud par l'acide oxalique. Le précipité fut recuelli sur le filtre et lavé. Ce dernier laissait facilement reconnaître à l'examen spectroscopique le néodyme. Après calcination, on a obtenu 0,0338. Le résidu fut fondu avec le bisulfate de potasse et la solution du produit fondu précipitée par l'ammoniaque. Le précipité, après lavage, fut redissous dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique fut neutralisée presque entièrement par le carbonate de soude, additionnée d'un peu d'acétate de soude et d'acide acétique, traitée par l'hypochlorite de soude et portée à l'ébullition. Le précipité ainsi obtenu, après lavage, fut dissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution fut traitée encore une fois de la même façon par l'hypochlorite de soude. Le précipité qui se produisit, après filtration et lavage fut redissous dans l'acide azotique, et précipité encore une fois par l'ammoniaque Ce précipité fut recueilli sur le filtre, lavé, calciné et pesé. On obtint 0,0181 d'oxyde de cérium.

Pour constater l'identité de cet oxyde, il fut fondu avec le bisulfate de potasse. Il en résulta une masse jaune. La solution de ce dernier, traitée par l'eau oxygénée additionnée d'ammoniaque, donna un précipité brun clair. Le précipité recueilli et lavé fut dissous dans l'acide azotique, la solution évaporée et le résidu repris par l'eau.

Une partie de cette dissolution, traitée par l'acide azotique avec un peu de bioxyde de plomb, à l'ébullition prenait une couleur jaune. Une autre partie, étant précipitée par l'hypochlorite de soude, donna un précipité jaune clair. La solution jaune d'oxyde de cérium fut décolorée par l'acide sulfureux ainsi que par l'eau oxygénée. Les filtratum provenant des précipitations par l'hypochlorite de soude furent acidulés par l'acide chlorhydrique, portés à l'ébullition et précipités par l'ammoniaque Le précipité ainsi obtenu fut, après lavage, dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution fut évaporée à siccité, le résidu repris par quelques gouttes d'eau et traité par la solution saturée de sulfate de potasse.

Le précipité ainsi obtenu après un long repos fut recueilli sur le filtre et lavé avec la solution saturée de sulfate de potasse. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque, le précipité lavé, dissous dans l'acide azotique et précipité de nouveau par l'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu fut recueilli, lavé, calciné et pesé. On obtint 0,0114.

Ce précipité, d'après tous ses caractères ainsi qu'en raison de la marche de l'analyse, ne pouvait être autre chose que de l'oxyde d'yttrium. Pour le constater sûrement, le précipité pesé fut dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution traitée par l'acide tartrique et l'ammoniaque. Après un court repos il se forma un précipité. Par cette dernière réaction l'oxyde d'yttrium diffère manifestement de tous les autres oxydes.

Le précipité formé par le sulfate de potasse, après lavage, fut redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la solution, précipitée par l'ammoniaque, séparée par filtration, et, après lavage, reprise par l'acide azotique. La solution fut évaporée et le résidu repris par l'eau et précipité par l'acide oxalique. Le précipité fut recueilli, lavé, calciné et pesé. On obtint : 0,0133. Ce précipité peut contenir les oxydes de néodyme et de lanthane. Mais en tenant compte de ce que le spectre du néodyme prédominait, on peut le considérer comme oxyde de néodyme.

Le résidu de calcination du nitrate de thorium était : 45,11 $^{0}/_{0}$. Si on déduit de ces chiffres la somme d'impuretés déterminée, — oxydes de cérium, néodyme, lanthane et yttrium, — on obtient pour l'oxyde de thorium 44,941 $^{0}/_{0}$.

100 grammes de nitrate de thorium contiennent donc :

Oxyde de thorium	44,9410	grammes
— cérium	0,0910	»
— néodyme (et de lanthane)	0,0665	»
— yttrium	0,0070	»
Acide azotique, eau et autres acides non déterminés	54,8945	»
Somme	100,0000	»

Si l'on prend la somme des bases ci-dessus nommées, — qui toutes sont réfractaires, et par conséquent peuvent passer dans les manchons préparés avec ce nitrate de thorium, — égale à 100, on calcule les éléments composants comme suit :

Oxyde de thorium	99,635	$^{0}/_{0}$
— cérium	0,202	»
— néodyme (et de lanthane)	0,147	»
— yttrium	0,016	»
Somme	100,000	»

Ces derniers chiffres sont directement et facilement comparables avec le pourcentage donné dans le tableau qui rend compte de la composition des manchons en question.

CONCLUSIONS

A. — Si on compare les résultats qui ont été obtenus par l'examen des nitrates de thorium du commerce avec les résultats tels qu'ils se trouvent dans les tableaux présentant la composition des manchons en question, il résulte :

a) Que les manchons les plus pauvres en oxyde de cérium en contiennent notablement davantage que les nitrates de thorium du commerce les plus impurs et les plus riches en cérium.

Ainsi, les manchons de Horwitz et Saalfeld, qui sont les plus pauvres en oxyde de cérium parmi tous les manchons en question, contiennent deux fois plus d'oxyde de cérium que les nitrates de thorium du commerce les plus impurs examinés par nous ; notamment ceux de Merck (I) et de de Haën (III). Les manchons les plus riches en oxyde de cérium, ceux de Butzke et Cie, contiennent presque 10 fois autant de cérium que les nitrates les plus impurs du commerce, — Merck (I) et de Haën (III), — que nous puissions nous procurer. Si l'on calcule les moyennes d'oxyde de cérium dans les manchons en question, on obtient 1 $^{0}/_{0}$, et par conséquent une teneur 5 fois plus élevée que celle des nitrates les plus impurs du commerce.

b) Nous passons donc aux résultats définitifs :

α) Les quantités d'oxyde de cérium trouvées dans les manchons ne peuvent pas être considérées comme impuretés provenant des nitrates de thorium du commerce ;

β) Il est plutôt démontré que les quantités d'oxyde de cérium constatées ont été ou ajoutées, au moins en partie, ou sont passées dans les manchons parce qu'on employait, intentionnellement ou non, les nitrates de thorium très impurs, mais très riches en oxyde de cérium.

Etant donné la difficulté du problème et la grande responsabilité qui pesait sur nous, nous n'étions pas encore satisfaits par les preuves obtenues ; et nous avons continué à chercher d'autres preuves qui excluent toute critique.

Il est vrai que les rapports entre les quantités d'oxyde de cérium et de thorium sont variables dans les différents manchons. Cependant, ces rapports varient entre les limites de 2,02 d'oxyde de cérium pour 96,42 d'oxyde de thorium, et 0,38 d'oxyde de cérium pour 88,91 d'oxyde de thorium.

Pour démontrer qu'on peut séparer entièrement d'un mélange d'oxydes de thorium et de cérium en proportions indiquées plus haut, ces oxydes l'un de l'autre, et cela d'une façon très simple, nous avons entrepris les expériences suivantes : nous avons préparé, correspondant aux deux rapports ci-dessus désignés, qui sont des rapports limites, des solutions (mélanges de nitrates de thorium et de cérium) analogues à celles dont se servent les fabricants, et nous avons

employé la méthode de séparation de ces deux oxydes qui était connue à l'époque par tous les chimistes (mars à octobre 1895).

a) On a préparé une solution de nitrate de thorium qui contenait 13,0890 grammes d'oxyde de thorium sans trace d'oxyde de cérium, avec 0,2910 grammes d'oxyde de cérium, sous forme de nitrate double de cérium et d'ammonium, ce qui correspond à la relation 96,42 d'oxyde de thorium et 2,02 d'oxyde de cérium.

La solution fut diluée à 4 litres, traitée par l'hyposulfite de soude et portée à l'ébullition. Le précipité obtenu fut recueilli sur filtre et parfaitement lavé. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque, le précipité recueilli, lavé parfaitement, redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution évaporée. Le résidu fut redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et cette solution de nouveau précipitée par l'hyposulfite de soude, à l'ébullition. Le petit précipité qui se forma fut recueilli sur filtre et lavé parfaitement. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque. Le précipité, après lavage, fut dissous par l'acide chlorhydrique et précipité encore une fois par l'hyposulfite de soude. Le filtratum fut traité par l'ammoniaque, le précipité obtenu redissous, après lavage, dans l'acide azotique, la solution évaporée, le résidu repris par l'eau et précipité par l'acide oxalique à chaud. Ce précipité, recueilli sur filtre, fut lavé, calciné et pesé. On obtint 0,3014 de bioxyde de cérium. De ce bioxyde de cérium on pouvait encore séparer 0,0021 d'oxyde de thorium, de façon qu'il reste 0,2993 pour le bioxyde de cérium pur, ce qui correspond à 0,2852 d oxyde de cérium, au lieu de 0,2910 employés précédemment.

b) On a préparé une solution de nitrate de thorium contenant 13,884 grammes d'oxyde de thorium et pas trace appréciable d'oxyde de cérium, avec 0,0533 grammes d'oxyde de cérium sous forme de nitrate double de cérium et d'ammonium, ce qui correspond à la relation de 88,91 d'oxyde de thorium et 0,38 d'oxyde de cérium.

La solution fut diluée à 4 litres et précipitée à l'ébullition par l'hyposulfite de soude. Le précipité formé fut recueilli sur le filtre et parfaitement lavé. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque, le précipité recueilli, lavé parfaitement, redissous dans l acide chlorhydrique et la solution évaporée. Le résidu fut redissous dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et cette solution de nouveau précipitée par l'hyposulfite de soude, à l'ébullition. Le petit précipité qui se forma fut recueilli sur le filtre et lavé parfaitement. Le filtratum fut précipité par l'ammoniaque. Le précipité après lavage, fut repris par l'acide chlorhydrique et précipité encore une fois par l'hyposulfite de soude. Le filtratum fut traité par l'ammoniaque, le précipité obtenu redissous après lavage dans l'acide azotique, la solution évaporée, le résidu repris par l'eau et précipité par l'acide oxalique à chaud. Ce précipité fut recueilli sur le filtre, lavé, calciné et pesé. On obtint : 0,0556 de bioxyde de cérium. De ce bioxyde de cérium on pouvait encore séparer 0,0016 grammes d'oxyde de thorium, de façon qu'il reste 0,0540 grammes pour le bioxyde de cérium pur ; ce qui correspond à 0,0515 grammes d'oxyde de cérium au lieu de 0,0533 grammes employés précédemment.

B. — Des expériences précédentes il résulte, en concordance avec les conclusions A, b, α et β que, en l'état des connaissances chimiques (mars à octobre 1895) et avec quelque bonne volonté, on aurait pu préparer des nitrates de thorium sensiblement plus purs que ceux qui ont été employés dans la fabrication des manchons en question, et que l'oxyde de cérium, ou bien était ajouté à la solution, ou bien même on employait intentionnellement des nitrates de thorium très riches en oxyde de cérium pour la préparation des manchons examinés.

Une nouvelle méthode de séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer.

Par MM. F. A. Gooch et F. S. Havens.

(*Chemical News*, vol. LXXIV, n° 1934).

Les méthodes actuellement employées pour séparer le fer de l'aluminium sont innombrables. Nous nous bornerons à rappeler ici les principales :

1° Séparation basée sur l'emploi de potasse ou de soude caustique.

2° Fusion des deux oxydes avec l'hydrate de potasse ou de soude.

3° Réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène, et dissolution ultérieure du fer métallique dans l'acide chlorhydrique.

4° Traitement par l'hyposulfite de soude à l'ébullition, avec ou sans addition de phosphate de soude.

5° Traitement par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium de la solution des deux métaux additionnée au préalable de citrate ou de tartrate d'ammoniaque.

Toutes ces méthodes présentent le double inconvénient d'être longues et peu précises. Celle que nous allons décrire conduit, au contraire, rapidement à des résultats exacts.

On sait que le chlorure d'aluminium hydraté $AlCl^3,6H^2O$ est très légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que le chlorure ferrique est au contraire extrêmement soluble dans ce réactif. C'est de cette différence de réaction que nous avons cherché à tirer parti.

Nous avons pensé, dès le début, que le chlorure d'aluminium souillé de fer pouvait être débarrassé de ce dernier métal par le procédé suivant : on dissout le chlorure d'aluminium dans la plus petite quantité possible d'eau distillée et l'on sature d'acide chlorhydrique gazeux la solution refroidie. On filtre sur une couche d'amiante disposée au fond d'un creuset ou cône de Gooch, et on lave le précipité cristallin avec de l'acide chlorhydrique au maximum de concentration. Le chlorure d'aluminium préparé de cette façon ne donne pas trace de coloration lorsqu'on ajoute du sulfocyanure de potassium à sa solution aqueuse.

D'autre part, pour rechercher la proportion de chlorure d'aluminium que peut dissoudre l'acide chlorhydrique dans ces conditions, nous avons opéré sur une partie du chlorure d'aluminium préparé comme il vient d'être dit. Ce chlorure d'aluminium a été dissous dans une très petite quantité d'eau ; la solution a été étendue d'acide chlorhydrique fumant, puis saturée d'acide chlorhydrique gazeux. Le nouveau précipité cristallin a été filtré, et, dans la solution claire, on a dosé l'alumine en la précipitant par l'ammoniaque et pesant le précipité après calcination.

En opérant sur 10 centimètres cubes de liqueur chlorhydrique, nous avons obtenu, dans deux essais différents, 0 gr.0022 et 0 gr.0024 d'alumine, soit en moyenne 23 parties d'alumine (ou 109 parties de chlorure d'aluminium anhydre) pour 100,000 parties d'acide chlorhydrique fumant. Ce degré de solubilité, bien que peu important lorsqu'il s'agit de préparer le chlorure d'aluminium pur, l'est au contraire beaucoup plus lorsqu'il s'agit de doser exactement l'alumine.

Nous avons remarqué ensuite que certains mélanges d'éther anhydre et d'acide chlorhydrique fumant peuvent être employés avantageusement pour dissoudre le chlorure de fer, tandis que celui d'aluminium ne s'y dissout qu'en proportion absolument négligeable. On obtient les meilleurs résultats en mélangeant parties égales d'éther anhydre et d'acide chlorhydrique fumant, et en saturant le mélange, à la température ordinaire, au moyen d'acide chlorhydrique gazeux. Dans ces conditions, 1 partie d'alumine (correspondant à 5 parties environ de chlorure anhydre) se dissout dans 125 000 parties du mélange.

L'acide chlorhydrique fumant pur se mélange parfaitement avec son propre volume d'éther. Mais si l'on ajoute à ce mélange une assez forte proportion de chlorure ferrique dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, il se sépare à la surface de l'acide une couche huileuse verdâtre qui est une solution éthérée de sel de fer. L'addition d'un excès d'acide chlorhydrique ne change rien à ces conditions ; mais, en ajoutant une plus forte proportion d'éther, la solution acide et la couche huileuse se mélangent parfaitement. Le perchlorure de fer semble absorber l'éther du mélange éther-acide pour s'y dissoudre. A cet état, il ne se mélange plus avec la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Pour obtenir ce mélange, il faut ajouter une nouvelle quantité d'éther correspondant à celle que le perchlorure de fer a absorbée. Il faudra donc ajouter un excès d'éther toutes les fois que le sel de fer sera lui même en excès.

Pour vérifier la valeur de cette méthode, nous avons dû préparer d'abord du chlorure d'aluminium rigoureusement pur. Dans ce but, le chlorure pur du commerce est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et la solution est additionnée d'un grand excès d'acide chlorhydrique fumant. Le chlorure ainsi obtenu est exempt de fer. Mais il peut contenir (comme nous l'avons d'ailleurs vérifié) des traces de chlorures alcalins. On le dissout dans l'eau, on précipite par l'ammoniaque, on filtre le précipité d'alumine, et, après l'avoir lavé à fond, on le redissout dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré et chaud. C'est dans cette solution que l'on précipite le chlorure d'aluminium pur en saturant à froid par l'acide chlorhydrique gazeux.

Le chlorure ainsi préparé a été redissous dans l'eau distillée, et le titre en alumine de la solution ainsi obtenue a été déterminé par des précipitations à l'ammoniaque.

En opérant comme nous l'avons indiqué tout à l'heure, les résultats ont été les suivants :

	Al^2O^3 employée (à l'état de chlorure)	Al^2O^3 trouvée	Volume final du liquide	Erreur
1	0,0761 gr.	0,0746 gr.	50 cc.	(—) 0,0015 gr.
2	0,0761 —	0,0745 —	50 —	(—) 0,0016 —
3	0,0761 —	0,0741 —	50 —	(—) 0,0020 —
4	0,0761 —	0,0734 —	50 —	(—) 0,0027 —
5	0,0761 —	0,0756 —	50 —	(—) 0,0003 —
6	0,0157 —	0,0149 —	45 —	(—) 0,0008 —
7	0,0157 —	0,0147 —	40 —	(—) 0,0010 —
8	0,0157 —	0,0144 —	45 —	(—) 0,0013 —
9	0,0481 —	0,0481 —	30 —	(+) 0,0001 —
10	0,0960 —	0,0957 —	30 —	(—) 0,0003 —

La précipitation du chlorure d'aluminium pur d'une solution contenant du chlorure ferrique ne présente aucune difficulté, si l'on a soin d'opérer en présence d'un excès d'éther. On verse la solution dans un mélange à parties égales d'éther et d'acide chlorhydrique concentré ; puis on sature d'acide chlorhydrique gazeux en ayant soin de maintenir le liquide à 15° C. environ par circulation d'eau froide. On ajoute alors quelques centimètres cubes d'éther et l'on recommence la saturation par l'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorure d'aluminium ainsi précipité est parfaitement pur. On le filtre sur de l'amiante, et, après redissolution dans l'eau, on dose l'alumine

par précipitation à l'ammoniaque. Le tableau ci-joint donne les résultats de quelques essais effectués en observant ces règles.

	Al^2O^3 employée	Al^2O^3 trouvée	Fe^2O^3 ajouté	Volume final	Erreur
1	0,0761 gr.	0,0757 gr.	0,15 gr.	25 — 30 cc.	(—) 0,0004 gr.
2	0,0761 —	0,0756 —	0,15 —	25 — 50 —	(—) 0,0005 —
3	0,0761 —	0,0755 —	0,15 —	25 — 30 —	(—) 0,0006 —
4	0,0761 —	0,0755 —	0,15 —	25 — 30 —	(—) 0,0006 —.

Comme on le voit, l'erreur reste toujours dans les limites ordinaires de l'analyse gravimétrique.

Analyse des borax commerciaux.

Par **M. George Heid**.

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1896, n° 22).

La valeur commerciale du borax est basée sur sa teneur en borate de soude $Na^2Bo^4O^7$ qui cristallise avec 10 molécules d'eau. Comme on ne connaît jusqu'ici aucune méthode permettant d'amener l'acide borique sous forme d'un composé insoluble, susceptible d'être pesé, on se borne, dans l'analyse des borax commerciaux, à doser toutes les impuretés, à faire leur somme, et à calculer le reste en borate de soude cristallisé.

Or, en général, le nombre de ces impuretés est assez grand, leur détermination longue et difficile ; en sorte que le résultat final de l'analyse manque totalement de précision. Je vais décrire une méthode qui permet d'arriver beaucoup plus vite au but que l'on se propose.

On pèse 10 grammes de l'échantillon de borax que l'on dissout dans l'eau. On filtre la solution dans une fiole de 250 centimètres cubes et l'on complète le volume jusqu'au trait de jauge. On prélève 125 centimètres cubes de cette solution pour le dosage du chlorure de sodium. Si l'échantillon est fortement chloruré, on opère sur un volume moindre. Ce dosage du chlore ne peut être fait volumétriquement, car la dissolution de borax n'a pas une réaction neutre et, d'autre part, il peut se précipiter du borate d'argent. On dose donc le chlore par pesée en acidulant la liqueur par l'acide nitrique et précipitant par le nitrate d'argent.

On prélève ensuite 25 centimètres cubes de la solution primitive que l'on place dans un ballon à fond rond. On étend d'eau, et, après avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition pendant 5 minutes. Le borax se trouve ainsi décomposé en acide borique libre et chlorure de sodium. On verse le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine, et l'on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend par l'eau, et, dans la nouvelle solution, on dose le chlore comme précédemment. On retranche le chlore dosé précédemment, on calcule le sodium correspondant à la différence et l'on en déduit le borate de soude.

Dans ce second dosage, le chlore peut être déterminé volumétriquement. Pour cela, le résidu de l'évaporation à sec est repris par l'alcool absolu qui dissout l'acide borique libre sans dissoudre le chlorure de sodium. Après des lavages répétés à l'alcool absolu, on dissout le résidu dans l'eau, on complète la solution à un volume connu, et l'on titre volumétriquement le chlore sur une portion quelconque de la liqueur.

Titrage volumétrique de l'acétone.

Par **M. Lyman F. Kebler**.

(*The Journal of the American Chemical Society*, vol. XIX, n° 4).

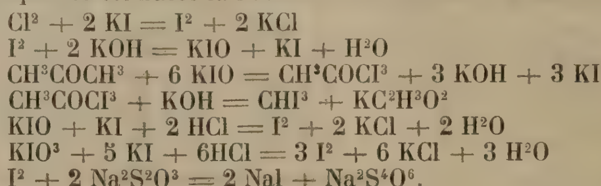
M. Squibb a publié récemment (1) une modification de la méthode de Robineau et Rollin pour le titrage de l'acétone. L'une et l'autre méthodes consistent à traiter la solution aqueuse d'acétone par une solution fortement alcaline d'iodure de potassium et à transformer l'acétone en iodoforme au moyen d'une solution titrée d'hypochlorite de soude, en déterminant la fin de la réaction au moyen d'une solution d'amidon bicarbonatée.

Outre le temps assez long qu'exigent ces méthodes, leur principal inconvénient est de nécessiter l'emploi d'acétone pure. Or, l'acétone pure est d'une préparation extrêmement difficile. Je n'ai jamais pu obtenir, par aucun proéédé, une acétone titrant plus de 99,73 °/₀. Il se peut que l'excédent se soit volatilisé au cours de l'opération ; mais cette perte serait sensiblement constante pour tous les essais, en sorte que la base du calcul serait 100, alors qu'en réalité elle est plus faible.

J'ai modifié la méthode de Squibb en vue de supprimer l'emploi d'acétone pure et d'éviter l'essai à la goutte qui doit indiquer la fin de l'opération.

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, 1088.

Les réactions sur lesquelles est basée la nouvelle méthode sont les suivantes :



$$Cl^2 + 2\ KI = I^2 + 2\ KCl$$
$$I^2 + 2\ KOH = KIO + KI + H^2O$$
$$CH^3COCH^3 + 6\ KIO = CH^3COCI^3 + 3\ KOH + 3\ KI$$
$$CH^3COCI^3 + KOH = CHI^3 + KC^2H^3O^2$$
$$KIO + KI + 2\ HCl = I^2 + 2\ KCl + 2\ H^2O$$
$$KIO^3 + 5\ KI + 6HCl = 3\ I^2 + 6\ KCl + 3\ H^2O$$
$$I^2 + 2\ Na^2S^2O^3 = 2\ NaI + Na^2S^4O^6.$$

On peut différer d'opinion sur la nature exacte des réactions essentielles : mais la base du calcul reste la même.

Cette méthode nécessite les liqueurs suivantes :

1° Une solution d'acide chlorhydrique à 6 %.

2° Une solution décinormale d'hyposulfite de soude.

3° Une solution alcaline d'iodure de potassium. On la prépare en dissolvant 250 grammes d'iodure de potassium pur et complétant à un litre. D'autre part, on dissout 257 grammes de soude caustique à l'alcool dans l'eau distillée, et l'on complète à un litre. On laisse déposer le résidu insoluble et l'on mélange 800 centimètres cubes de la solution claire avec 1 litre de la solution d'iodure de potassium.

4° Une solution d'hypochlorite de soude environ 4 5 normale, ou contenant de 2,6 à 3 % de chlore actif Pour préparer cette solution, on mélange intimement 100 grammes de chlorure de chaux (à 35 %) avec 400 centimètres cubes d'eau. On dissout 120 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 400 centimètres cubes d'eau distillée bouillante et l'on mélange immédiatement les deux solutions. On couvre la capsule et on laisse refroidir. On décante alors le liquide clair, on filtre le résidu et l'on complète le volume du liquide filtré à 1 litre. A chaque litre de cette solution on ajoute 25 centimètres cubes de solution de soude caustique (densité : 1 29).

5° Une solution aqueuse d'acétone renfermant de 1 à 2 % d'acétone pure. On la prépare en pesant l'acétone dans un vase contenant de l'eau ; on transvase le liquide dans un flacon jaugé, on rince le verre avec de l'eau distillée et l'on complète à un volume connu.

6° Solution d'amidon bicarbonatée. On traite 0 gr. 125 d'amidon par 5 centimètres cubes d'eau froide. On ajoute ensuite 20 centimètres cubes d'eau bouillante, on fait bouillir pendant quelques minutes, et, après refroidissement, on ajoute 2 grammes de bicarbonate de soude.

Toutes les solutions étant ainsi préparées, on place 20 centimètres cubes de la solution alcaline d'iodure de potassium dans une fiole, on ajoute 10 centimètres cubes de la solution diluée d'acétone (que l'on pèse si l'on recherche une plus grande exactitude), on mélange avec soin, et l'on fait couler, d'une burette graduée, un excès de solution d'hypochlorite, en agitant constamment. On bouche immédiatement la fiole et on l'agite encore pendant quelques instants. On acidifie alors au moyen de la dissolution chlorhydrique, et, tout en agitant la fiole, on ajoute un excès de solution d'hyposulfite de soude. On agite encore et l'on abandonne le tout au repos. Finalement, on ajoute l'indicateur et l'on titre l'excès d hyposulfite. Il est même préférable d'ajouter un très petit excès d'hypochlorite et de titrer à nouveau cet excès à l'hyposulfite.

On connait le rapport de la solution d'hypochlorite à celle d'hyposulfite ; il est donc facile d'en déduire l'acétone. Un atome de chlore actif met en liberté un atome d'iode de l'iodure de potassium alcalin, ou bien 1 centimètre cube mettra en liberté juste assez d'iode pour donner 1 centimètre cube d hypoiodite de potassium de même titre que la solution primitive d'hypochlorite. Par conséquent, si l'on note le nombre de centimètres cubes d'hypochlorite comme autant de centimètres cubes de solution d'iode de même titre normal, l'iode se trouve pris comme base de tout le calcul.

Une molécule d'acétone (58) exige trois molécules d'iode (759) pour donner une molécule d'iodoforme. En désignant par y la quantité d'iode combiné et x la quantité d'acétone, nous avons :

$$759 : 58 :: y : x$$

ou bien :

$$x = y \times \frac{58}{759} = y \times 0{,}07641.$$

Exemple de calcul. — 10 centimètres cubes de solution d'acétone, contenant 1 gramme de la solution à analyser, exigent 14 cc. 57 de solution d'hypochlorite N × 0,806, qui correspondent à 14 cc. 57 d'une solution d'iode de même titre. En combinant, nous avons :

$$\frac{14{,}57 \times 0{,}806 \times 0{,}1265 \times 0\ 07641}{1 \text{ gr. de solution}} = 11{,}351\ \%\ \text{d'acétone.}$$

La réaction de l'iodoforme avec l'alcool éthylique est endothermique. La présence d'alcool éthylique ne gêne donc pas le titrage de l'acétone, puisque ce dernier n'exige aucune dépense de chaleur.

Sur les méthodes de dosage électrolytique des métaux (1)

Par **M. Bernhard Neumann.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. II, nos 12 et 13).

I. — Dosage du manganèse

On a proposé un grand nombre de méthodes pour le dosage électrolytique du manganèse. L'électrolyse des solutions neutres [C. Lückow (1)], des solutions neutres additionnées d'acide sulfurique [Rüdorff (2), A. Riche (3)], des solutions neutres additionnées d'acide nitrique [C. Lückow (4), Classen et Von Reiss (5), A. Riche (6), Schucht (7)], des solutions acétiques [Classen (8)], de l'oxalate double de manganèse et de potassium [Classen et Von Reiss (9)] et des solutions de pyrophosphate [A. Brand (10)] ne donne que du bioxyde de manganèse. L'électrolyse du formiate [Warwick (11)] fournit un mélange de métal et de bioxyde. Enfin, l'électrolyse du sulfocyanure double de potassium et de manganèse [Ch. Moore (12), Smith et Frankel (13)] fournit le métal pur.

Ces deux dernières méthodes ne sauraient entrer dans la pratique courante de l'analyse, puisque le manganèse métallique décompose l'eau et que le lavage des cathodes est impossible.

La précipitation du bioxyde s'effectue très bien en solution acide. Toutefois, si l'on fait usage d'acide nitrique, il est nécessaire que la teneur du liquide en acide n'excède pas 3 % [Schucht, *loc. cit.*], sinon il se forme de l'acide permanganique sans trace de bioxyde. Classen (14) a examiné successivement toutes ces méthodes, et recommande l'addition d'acide acétique libre à la solution neutre de sel de manganèse. Cette proposition avait déjà été formulée en 1830 par Antoine Becquerel. Mais, dans ces conditions, et en faisant usage d'électrodes polies, le bioxyde de manganèse précipité adhère à peine au platine, en sorte qu'il est difficile d'en recueillir plus de 0,15 gramme. Le bioxyde de manganèse séché à 60° C. présente, d'après Rüdorff, la composition $MnO^2 + H^2O$. Cette formule a été vérifiée par Classen (*loc. cit.*).

Plus récemment, Max Gröger (15) a pu observer, par des mesures iodométriques, que le précipité de manganèse renferme moins d'oxygène que ne l'indique la formule MnO^2, mais que la composition de ce précipité se rapproche cependant de la formule adoptée par Rüdorff.

Classen transforme le bioxyde de manganèse précipité électrolytiquement en oxyde salin Mn^3O^4 par calcination. Cette méthode donne des résultats très exacts.

Quoiqu'il en soit, et en raison même de la difficulté que l'on éprouve à précipiter électrolytiquement un poids suffisant de manganèse, les méthodes ordinaires, gravimétriques ou volumétriques, sont encore considérées à l'heure actuelle comme beaucoup plus précises que les méthodes électrolytiques.

Index. — (1) *Zeit. f. anal. Chem.*, XIX, 1. — (2) *Zeit. für angew. Chem.*, 1892, III, 197. — (3) *Comptes Rendus*, LXXXV, 226. — (4) *Zeit. f. anal. Chem.*, VIII, 24. — (5) *Ber.*, XIV, 1626. — (6) *Compt. rend.*, LXXXV, 226 et *Zeit. anal. Chem.*, XVII, 206. — (7) *Zeit. anal. Chem.*, XXII, 492. — (8) *Ber.*, XXVII, 2075 et *Zeit. Elektrochem.*, 1894, 289-291. — (9) *Ber.*, XIV, 1630. — (10) *Zeit. anal. Chem.*, XXVIII, 581. — (11) *Zeit. anorg. Chem.*, I, 285. — (12) *Chem. News*, 1886, LIII, 209. — (13) *Chem. Zeit.*, 1889, XIII, 257. — (14) *Ber.*, XXVII, 2075 et *Zeit. Elektrochem.*, 1894, 280-291. — (15) *Zeit. angew. Chem.*, 1895, 253.

II. — Dosage du plomb

Le plomb peut être précipité électrolytiquement de ses solutions neutres à l'état de métal mélangé de peroxyde. On peut l'obtenir à l'état métallique pur par électrolyse de l'acétate neutre [C. Luckow (1), Kiliani (2)], de ses solutions additionnées d'acide acétique libre [Vortmann (3)] ou saturées de chlorure de sodium [Kiliani (4), Becquerel (5)] ou alcalinisées par la soude caustique [Weil (6), Kiliani (7), Schiff (8), Schucht (9), Parrodi et Mascazzoni (10)] avec ou sans addition d'acétates ou de tartrates alcalins. On électrolyse également son oxalate double ammoniacal [Classen et Von Reiss (11)], son pyrophosphate [Brand (12)] et les solutions plombiques renfermant des corps facilement oxydables.

Quelques-unes de ces méthodes fournissent le plomb à l'état de mousse ou de lamelles qui établissent parfois des courts-circuits entre les deux électrodes. Quant au précipité de plomb métallique, il s'oxyde avec la plus grande facilité, et sa pesée conduit généralement à des résultats trop forts.

Le dosage électrolytique du plomb à l'état de peroxyde peut être conduit de manière à fournir des résultats rigoureusement exacts. Dès 1865, C. Luckow (13) avait montré que le plomb peut être séparé totalement d'une solution renfermant de l'acide nitrique libre. Plus tard, il détermina

(1) Pour les notes et renvois, consulter l'index placé à la fin de chaque paragraphe.

que la proportion d'acide libre devait être de 10 $^0/_0$ (14). Dans ces conditions, tout le plomb se sépare à l'état de bioxyde [Schucht (15)]. Cet méthode est aujourd'hui d'une application courante, et il suffit, pour s'en rendre compte, de considérer le nombre d'analyses effectuées en 1892 au laboratoire de l'usine de Stolberg [Nissenson et Rüst (16)].

Le bioxyde de plomb se dépose sous forme d'une poudre suffisamment homogène et cohérente à la surface d'une électrode en platine poli, quelle que soit d'ailleurs la température du liquide. Néanmoins, il est préférable de ne pas dépasser la température de 60°-70° C., car au-delà, et surtout lorsque le précipité est abondant, on risque d'obtenir un dépôt feuilleté. A la température ordinaire, la force électromotrice doit être comprise entre 2,3 et 2-7 volts et la densité de courant entre 1 et 2 ampères par décimètre carré.

Le dépôt est d'autant plus cohérent qu'il est moins abondant. Toutefois, en électrolysant une solution concentrée renfermant environ 20 $^0/_0$ d acide nitrique, M Neumann a pu obtenir en une heure, à la température ordinaire, un dépôt de peroxyde de plomb parfaitement cohérent qui pesait 4 grammes. La force électro-motrice était de 2,3 volts et la densité de courant d'environ 1 ampère par décimètre carré. A teneurs égales en plomb, les solutions diluées sont plus longues à électrolyser que les solutions concentrées. Dans la majeure partie des cas, une heure suffit pour l'électrolyse de 1 à 2 grammes de substance, quelle que soit sa teneur en plomb [Médicus (17), Nissenson et Neumann (18)].

Le dosage électrolytique du plomb à l'état de peroxyde présente l'incontestable avantage d'opérer en même temps une séparation de presque tous les autres métaux. On dissout la substance dans l'acide nitrique, on étend d'eau et l'on électrolyse la solution filtrée. Avec une force électromotrice de 2,3 volts et une intensité de 1 à 2 ampères par décimètre carré, le plomb se sépare en totalité à l'état de peroxyde. Le zinc, le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le cadmium et l'aluminium restent en solution, tandis que le cuivre, l'antimoine, l'or et le mercure se déposent à la cathode. W. G. May (19) avait déjà montré, en 1873, que cette méthode permet une séparation très exacte du cuivre et du plomb. Ses expériences ont été contrôlées successivement par C. Lückow (20), A. Classen (21) et H Niessenson (22). En opérant sur une solution nitrique, le bismuth et l'argent sont les seuls métaux qui se déposent à la fois sur les deux électrodes, et en proportions variables suivant les conditions de l'électrolyse. En présence de ces deux métaux, le dépôt de peroxyde de plomb pourra donc contenir de l'argent et du bismuth.

En ce qui concerne le bismuth, les travaux de Smith et Saltar (23) ont montré qu'il se précipite invariablement, du moins en partie, à l'anode. On ne connaît pas encore de moyen permettant d'éviter cette précipitation. Quant à l'argent, il peut se précipiter, dans certaines conditions, à l'état de peroxyde. On peut remédier à cet inconvénient en opérant, comme l'indiquent Smith et B. Moyer (24) sur des solutions renfermant 15 centimètres cubes d'acide nitrique pour 189 centimètres cubes d'eau, et en ne faisant usage que de courants très faibles. Enfin, Lückow (25) a montré que, pour une teneur de 15 $^0/_0$ en acide nitrique libre, et en ajoutant à la solution quelques gouttes d'acide oxalique, il ne se précipite pas trace d'argent à l'anode.

Pour les teneurs en acide nitrique voisines de 15 $^0/_0$, le manganèse ne se dépose jamais à l'anode, et reste en solution.

Il est bon de noter que le peroxyde de plomb recueilli à l'anode contient de l'eau d'hydratation. Classen (26) a montré que cette eau ne peut être chassée à la température de 130°. Il est nécessaire de pousser la dessiccation à 180°-190° C.

Le dosage électrolytique du plomb présente sur les méthodes gravimétriques ou volumétriques ordinaires de sérieux avantages, pourvu que l'échantillon ne renferme pas de bismuth. Il se prête très bien à l'analyse des céruses (27-28), des minerais de plomb cuprifères (29), etc.

Index. — *Zeit. f. anal. Chem.*, XIX, 1. — (2) *Berg-u. Hütten-Zeit.*, 1883, 255. — *Ber.*, XXIV, 2758. — (4) *Berg-u Hütt. Zeit.*, 1883, 255. — (5) *Compt. Rend.*, 1854, n° 26 ; *Ding. Pol. J.*, 1854, 213. — (6) 1864 (Tommasi), — (7) *Berg u. Hütt Zeit*, 1883, 255. — (8) *Ber.*, X, 1098. — (9) *Zeit. f anal, Chem.*, 1883, XXII. 487. — (10) *Gazz. Chim. It.*, 8 ; *Zeit. f. anal. Chem.*, XVI, 469. — (11) *Ber.*, XIV, 1627 — (12) *Zeit. f anal. Chem.*, XXVIII, 581. — (13) *Ding. Pol J.*, 1865. 177-178. — (14) *Zeit. f. anal Chem.*. XIX 1. — (15) *Zeit. f. anal. Chem.*, 1883. XXII, 487. — (16) *Zeit. f. anal. Chem.*, XXXII, 424, 1893. — (17) *Ber.*, 1892. 2490. — (18) *Chem. Zeit.*, 1895, 1143. — (19) *Am J of Sc.*. série III, VI, 255. — (20) *Zeit. f. anal. Chem.*. XIX, 1. — (21) *Ber.*, XXI, 369 et XXVII, 163. — (22) *Zeit. f. ang. Chem.*, 1893, 646. — (23) *J. of. anal. and appl. Chem.*, 1893, VII, 128 ; *Zeit. f. anorg. Chem.*, III, 415. — (24) *J. of anal. and app. Chem.*, 1893, VII, 252 ; *Zeit. f. anorg. Chem.*, IV, 267. — (25) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1890, 345. — (26) *Ber.*, XXVII, 164, 1894. — (27) *Ber.* 1892, 2490. — (28) *Chem. Zeit.*, 1895, 1143. — (29) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1893, 646.

III. — Dosage du fer

Le fer appartient au groupe des métaux qui ne peuvent être précipités électrolytiquement en solution acide. Les solutions alcalines ne peuvent être employées, puisqu'elles contiennent de l'oxyde de fer en suspension. Quant aux solutions neutres, leur électrolyse ne donne jamais la totalité du fer. On doit donc avoir recours à des solutions de sels complexes. Dans cet ordre d'idées, on peut électrolyser l'oxalate double d'ammoniaque et de fer [Classen et Von Reiss (1)],

le phosphate double de soude et de fer [Ch. Moore (2)], les sels doubles de l'acide pyrophosphorique [Brand (3)], le tartrate de fer alcalin [Vortmann (4)], le tartrate de fer ammoniacal [Smith et Muhr (5)], les solutions neutres ou acides de citrate ou de tartrate de fer [Smith (6)] et le fluorure double de fer et de sodium [C. Lückow (7)].

Parmi toutes ces méthodes, il faut d'abord rejeter d'une façon absolue celles qui sont basées sur l'électrolyse du citrate ou du tartrate. Le dépôt de fer que l'on obtient dans ces conditions renferme toujours du carbone, et les résultats sont naturellement trop forts. Quant aux autres méthodes, il s'en faut que leur application soit simple, tant à cause de leur durée que de la nécessité où l'on se trouve d'éliminer les chlorures et les nitrates.

Une des meilleures méthodes est basée sur l'électrolyse de l'oxalate double de fer et d'ammoniaque d'après Classen (8). On opère à la température ordinaire avec une force électro-motrice de 3,5 à 4,5 volts et une dentité de courant de 1 à 1,5 ampère par décimètre carré. On peut ainsi déposer 0,15 grammes de fer en trois heures environ.

Quoiqu'il en soit, les méthodes de titrage volumétrique du fer sont assez simples pour qu'il n'y ait jamais lieu d'avoir recours à la précipitation électrolytique.

Index. — (1) *Ber.*, XIV. 1622-30. — (2) *Chem News*. 1886, LIII, 209. — (3) *Zeit f. anal. Chem.*, XXVIII, 584. (4) *Monatsh.*, XIV, 536 ; *Ber.*, 1893, 945. - (5) *J. of anal. and appl. Chem.*, 1891, V, 488 ; *Chem Zeit.*, 1891, 272 — (6) *Amer. Chem. J.*, X, 330 ; *Z. f. anal Chem.*, XXVIII, 342. — (7) *Zeit. f anal. Chem.*, XIX, 1. — (8) *Zeit. f. Elektrochem.*, 1894, 280-91 ; *Ber.*, XXVII, 2072.

IV. — Dosage du cadmium

Le cadmium s'électrolyse en solution neutre [C. Lückow (1)], ou additionnée d'acétate de soude [Smith (2)] ou d'ammoniaque [Lückow (3)]. Clarke (4) n'a pu obtenir en solution ammoniacale que des dépôts spongieux. On peut également employer des solutions renfermant un acide libre : acide sulfurique, acide nitrique, acide acétique [Lückow (5), Smith (6)], acide formique [Warwick (7)], ou du cyanure de potassium [Beilstein et Jawein (8), Smith et Wallace (9)], ou un tartrate alcalin [Smith et Muhr (10)] ou de l'oxalate d'ammoniaque [Classen et Von Reiss (11)] ou du phosphate de soude [Th. Moore (12)], ou bien enfin du pyrophosphate d'ammoniaque [A. Brand (13)].

Tous les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide se précipitent également de leur solution acide sous l'action du courant électrique. Seul le cadmium fait exception à cette règle. D'après Lückow (14) le cadmium se précipite encore d'une dissolution renfermant 1,5 à 2 °/₀ d'acide sulfurique : mais c'est là une limite extrême.

La plupart des solutions que nous avons énumérées ne peuvent fournir le cadmium sous forme compacte et brillante. La plupart du temps, on n'obtient qu'un dépôt spongieux et à peine cohérent. Quoiqu'il en soit, il est extrêmement difficile de précipiter plus de 0,15 gramme de cadmium à la cathode. Avec la solution de cyanure double de cadmium et de potassium, on ne précipite que 0,08 à 0,09 gramme de métal à l'heure.

En dehors des difficultés que présente le dosage électrolytique du cadmium, nous avons vu que cette opération ne peut être conduite qu'avec des solutions exemptes des autres métaux. Il sera donc toujours préférable de précipiter le cadmium à l'état de sulfure et de le peser sous cette forme.

Index. — (1) *Zeit. f. anal. Chem.*, XIX, 1. — (2) *Ber.*, XI, 2048. — (3) *Zeit. f. anal. Chem.*, XIX, 1. — (4) *Am. J. of Sc.* XVI, 200 ; *Zeit. anal. Chem.*, XVIII, 103. — (5) *Zeit. anal. Chem* , XIX, 1. — (6) *Amer. Chem. J.*, II, 1880, 81. — (7) *Zeit. anorg. Chem.*, 1, 283. — (8) *Ber.*, XII, 446, 1879. — (9) *Ber.*, XXV, 779, 1892. — (10) *J. of. anal. and app. Chem.*, 1893, VII, 189. — (11) *Ber.*, XIV, 1622, 1881. — (12) *Chem. New*, LIII, 209, 1886. — (13) *Zeit. anal. Chem.*, XXVIII, 581, 1889. — (14) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 1.

V. — Dosage du nickel et du cobalt

Au point de vue électrolytique, ces deux métaux présentent de telles analogies que nous les traiterons ensemble.

En solution neutre, la précipitation est incomplète [Luckow (1)]. En présence de petites quantités d'acide acétique (Luckow) ou d'un autre acide [A. Riche (2)] la précipitation est extrêmement difficile. Enfin, elle est absolument nulle en présence d'une plus grande quantité d'acide libre. On obtient de beaux dépôts en ajoutant à la solution neutre certains sels, tels que : acétates, tartrates, citrates ou oxalates alcalins [Luckow (3), Wrightson (4), Ohl (5), Schweder (6), Smith et Muhr (7), Classen et Von Reiss (8)] ou bien encore un excès de cyanure de potassium [Ruolz, 1841, Ohl (9), Schweder (10), Wrightson (11), Luckow (12)]. On peut employer également des solutions additionnées de phosphate de soude [M. J. Cheney et E. S. Richards (13), Th. Moore (14)] ou de pyrophosphate de soude [A. Brand, *loc. cit.*]. Mais la meilleure méthode, et de fait la seule qui soit d'un usage courant, consiste à électrolyser les solutions de sulfate de nickel ou de cobalt additionnées de sulfate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique en excès.

Cette méthode est celle de W. Gibbs (15) qui a été perfectionnée par Schweder (16). L'excès d'ammoniaque a pour but d'éviter la précipitation d'une partie du nickel à l'état de peroxyde.

Le nickel étant fréquemment associé au cuivre dans un grand nombre de minerais ou d'alliages, on voit que leur séparation électrolytique ne présente aucune difficulté, puisque le cuivre peut être précipité en solution sulfurique acide, et qu'il suffit alors de rendre la liqueur ammoniacale pour en séparer le nickel sur une nouvelle électrode. W. Old (17) a donné une description très complète de cette méthode dans le mémoire qu'il a publié sous le titre : *Dosage électrolytique du nickel, du cobalt et du cuivre.*

D'après Fresenius et Bergmann (18), pour 0,1 — 0,15 gramme de nickel à l'état de sulfate, on doit employer au moins 6 à 9 grammes de sulfate d'ammoniaque et 2,5 à 4 grammes d'ammoniaque caustique. En fait, la proportion de sulfate d'ammoniaque importe peu, mais l'ammoniaque caustique doit toujours être en excès. Un trop grand excès d'alcali a pour effet de ralentir la précipitation. Toutes ces remarques s'appliquent aussi bien au cobalt qu'au nickel.

C. Wintler (19) a appliqué cette méthode à la purification du nickel et du cobalt dont il cherchait à déterminer les poids atomiques. Les conditions d'électrolyse qu'il indique peuvent être prises comme règles. A la température ordinaire, la force électro-motrice doit être comprise entre 2,8 et 3,3 volts, et la densité de courant doit varier de 0,5 à 1,5 ampère par décimètre carré. L'exactitude de cette méthode a été contrôlée par Hampe (20) et Herpin (21).

Au laboratoire de Mansfeld, on électrolyse le chlorure de nickel additionné de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque caustique. On a observé qu'un excès de chlorure d'ammonium gêne la précipitation. Il en est de même des nitrates. Cette observation a été vérifiée par Wrigtson (22). F. Oettel (23) a obtenu d'excellents résultats avec la méthode au chlorure ; mais il conseille néanmoins d'employer de préférence le sulfate.

Pour séparer électrolytiquement le nickel et le cobalt, G. Vortmann (24) ajoute à la solution du tartrate de soude, un grand excès de soude caustique et un peu d'iodure de potassium. Dans ces conditions, et en réglant la densité de courant à un ampère par décimètre carré, le cobalt seul se précipite ; le nickel reste en solution.

INDEX. — (1) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 1. — (2) *Zeit. anal. Chem.*, XXI, 116. — (3) *Ding. Polyt. J.*, CXVII, 235. — (4) *Zeit. anal. Chem.*, XV, 300. — (5) *Zeit. anal. Chem.*, XVIII, 523. — (6) *Zeit. anal. Chem.*, XVI, 344. — (7) *J. appl. Chem.*, 1891, V, 488, et 1893, VII, 189. — (8) *Ber.*, XIV, 1622, 1881. — (9) *Zeit. anal. Chem.*, XVII, 215. — (10) *Zeit. anal. Chem.*, XVI, 344. — (11) *Zeit. anal. Chem.*, XV, 300. — (12) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 1. — (13) *Zeit. anal. Chem.*, XVII, 215. — (14) *Chem. News*, 1886, LII, 209. — (15) *Zeit. anal. Chem.*, 1864, III, 334. — (16) *Zeit. anal. Chem.*, XVI, 344. — (17) *Zeit. anal. Chem.*, XVIII, 523. — (18) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 320. — (19) *Zeit. anorg. Chem.*, 1894, nº 8. — (20) *Zeit. anal. Chem.*, XIII, 186. — (21) *Zeit. anal. Chem.*, XV, 535. — (22) *Zeit. anal. Chem.*, XV, 300. — (23) *Zeit. Elektrochem.*, 1894, 196. — (24) *Monatsh.*, XIV, 516 ; *Ber.*, 1893, 945.

VI. — DOSAGE DU ZINC

Le zinc appartient à la classe des métaux non précipitables par le courant en solution fortement acide. Quant aux solutions neutres, elles ne fournissent que des dépôts spongieux, et la précipitation est toujours incomplète.

On peut électrolyser les solutions faiblement acétiques [Reinhard et Ihle (1)] avec ou sans addition d'acétate de soude [C. Luckow (*loc. cit.*), Parrodi et Mascazzini (2), A. Riche (3), Millot (4), Reinhard et Ihle (5), Rüdorff (6)]. Classen et Von Reiss (*loc. cit.*) emploient l'oxalate d'ammoniaque et ajoutent à la solution une petite quantité d'un acide faible (acétique, tartrique, oxalique). Jordes (7) emploie l'acétate d'ammoniaque, Th. Moore (*loc. cit.*) le phosphate d'ammoniaque et A. Brand (*loc. cit.*) le pyrophosphate. Millot et Kiliani (8) ajoutent à la solution zincique un excès de soude caustique. Vortmann (9) emploie concurremment la soude caustique et le tartrate de soude. La solution de cyanure double de zinc et de potassium (Beilstein et Jawein (10), Lückow (*loc. cit.*), Millot (11)] donne également des dépôts cohérents.

Le zinc précipité électrolytiquement sur une cathode de platine ne se dissout plus que difficilement après séchage. Il semble, en effet, se former dans ces conditions un alliage de platine et de zinc. Après dissolution, l'électrode présente généralement des taches noires formées, d'après Vortmann (12), de platine très divisé. Quoiqu'il en soit, il est toujours préférable d'employer, pour l'électrolyse du zinc, une cathode recouverte au préalable d'un dépôt de cuivre ou d'argent.

L'électrolyse des solutions zinciques est toujours assez longue. Avec une densité de courant comprise entre 1 et 1,5 ampère par décimètre carré, la précipitation de 0,15 à 0,20 gramme de métal exige environ deux heures. De même que pour le fer, le cobalt et le nickel, les dernières portions de zinc sont les plus difficiles à précipiter. Il est donc essentiel, vers la fin de l'opération, de ne pas laisser tomber la densité de courant au-dessous de 1 ampère par décimètre carré.

En résumé, le dosage électrolytique du zinc exige toujours une séparation préalable des autres métaux. Dans ces conditions, et si l'on se trouve en présence d'une solution ne renfermant que du zinc, les méthodes volumétriques ordinaires fourniront des résultats tout aussi exacts que le

dosage électrolytique, et cela dans un temps moins long. Le cuivrage préalable des électrodes est encore un inconvénient sur lequel il est inutile d'insister.

INDEX. — (1) *J. f. prakt. Chem.*, XXIV, 195. — (2) *Gazz. chim. It.*, 1887, IV, V, 222 ; *Ber.*, X, 1098 — (3) *Compt. Rend.*, LXXXV, 226 ; *Zeit. anal. Chem.*, XVII, 218. — (4) *Bull. Soc. Chim.*, XXXVII, 339, 1882 — (5) *J. f. prakt. Chem.*, XXIV, 195. — (6) *Zeit. ang. Chem.*, 1892, 179. — (7) *Congrès de Francfort.* — (8) *Brevet* 32864 (allemand), 1884. — (9) *Monatsh.*, XIV, 536 ; *Ber.*, 1893, 945. — (10) — *Ber.*, XII, 446. — (11) *Bull. Soc. Chim.*, XXXVII, 339, 1882. — (12) *Ber.*, XXIV, 2753.

VII. — Dosage de l'or

Le dosage électrolytique de l'or ne présente aucune difficulté. On peut employer le chlorure neutre ou les chlorures doubles d'or et de sodium ou d'ammonium [Lückow (1), Brugnatelli (2)]. Dès 1840, Elkington, Ruolz et de la Rive électrolysaient le cyanure double d'or et de potassium, et cette méthode a été reprise par Lückow (*loc. cit.*), Smith et Muhr (3). On emploie également les dissolutions d'or dans le sulfure de sodium (mais non pas dans le sulfure d'ammonium) [Smith et Wallace (4)], dans le phosphate acide de soude [Smith (5)] et dans le pyrophosphate de soude [Persoz (6)].

En fait, le dosage électrolytique de l'or ne se pratique jamais. D'une part, en effet, le dépôt est presque toujours pulvérulent ; et, d'autre part, le poids d'or recueilli est généralement si faible par rapport à celui de l'électrode, que sa détermination ne peut être considérée comme précise. Etant donné l'insolubilité de l'or dans les réactifs qui n'attaquent pas le platine, il est en outre indispensable d'argenter la cathode pour pouvoir en détacher le dépôt après pesée. Enfin, le dosage électrolytique de l'or exige une séparation préalable de l'argent, du cuivre et du bismuth [Bock (7)]. Les méthodes de coupellation et d'inquartation donnent, en général, des résultats rapides et plus précis.

INDEX. — *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 14. — (2) *Phil. Magaz.*, XXI, 187. — (3) *Ber.*, 1891, 2175. — (4) *Proc. Chem. Soc. Frank. Inst.*, III, 29 ; *Ber.*, 1892, 779. — (5) *Amer. Chem. J.*, 1891, XIII, 206 ; *Chem. Zeit.*, 1891, 95. — (6) *Ann. Chem. Pharm.*, 1847, LXV, 164. — (7) *Berg-u Hütt. Zeit.*, 1895, XVI, 137.

VIII. — Dosage du bismuth

Suivant la nature de sa dissolution, le bismuth se sépare, soit à l'état de métal, soit sous forme d'un mélange de métal et de peroxyde. C'est ce dernier mélange que fournit l'électrolyse des sels neutres [C. Lückow (1), Schucht (2)] ou des solutions renfermant de l'acide nitrique libre [Lückow (*loc. cit.*). Wieland (3) n'a pu obtenir de dépôts cohérents à la cathode qu'en électrolysant une solution adiculée par l'acide nitrique avec une densité de courant de 0,01 à 0,05 ampère par décimètre carré. D'après Smith et Saltar (4), le dépôt n'esi formé de bismuth métallique pur que si la proportion d'acide nitrique est juste suffisante pour dissoudre le sel basique qui se forme. Avec une acidité plus forte, le dépôt n'est formé que de peroxyde.

On peut encore obtenir le bismuth métallique sans mélange de peroxyde en ajoutant à la solution de l'acide sulfurique [Thomas et Smith (5), Smith et Knerr (6)], de l'acide oxalique [Classen et Von Reiss (*loc. cit.*), Classen et Eliasberg (7), Wieland (8), Vortmann (9)], des solutions neutres de tartrates ou de citrates de potasse, de soude ou d'ammoniaque [Thomas et Smith (10), S. Schmucker (11), Classen et Von Reiss (*loc. cit.*), Smith et Frankel (12)]. Toutes ces méthodes ne fournissent le métal qu'à l'état pulvérulent et noirâtre. Enfin, cette fois encore, il est nécessaire d'opérer sur des solutions ne renfermant que du bismuth. Le dosage électrolytique de ce métal ne présente donc jusqu'ici aucun intérêt.

INDEX. — *Dingl. Polyt. J.*, 177, 178. — (2) *Zeit. anal. Chem.*, XXII, 487. — (3) *Ber.*, XVII, 1612. — (4) *Zeit. anorg. Chem.*, 1893, III, 416 — (5) *Amer. Chem. J.*, V, 1883 ; *Zeit. anal. Chem.*, XXIII, 413. — (6) *Amer. Chem. J.*, II, 1880. — (7) *Ber.*, XIX, 326 — (8) *Ber.*, XVII, 1612. — (9) *Ber.*, XXIV, 2750. — (10) *Amer. Chem. J.*, V, 1883, *Zeit. anal. Chem.*, XXIII, 413. — (11) *Zeit. anorg. Chem.*, V, 199. — (12) *Amer. Chm. J.*, XII, 428 ; *Ber.*, 1890, 601.

IX. — Dosage de l'arsenic

En solution neutre ou additionnée d'oxalate d'ammoniaque, la précipitation est incomplète. Elle est nulle en solution acide [Classen et Von Reiss, *loc. cit.*].

X. — Dosage de l'argent

Au point de vue électrolytique, l'argent se comporte à peu près comme le bismuth. Avec un grand nombre de solutions, il se dépose simultanément aux deux électrodes, en particulier lorsqu'on électrolyse des solutions renfermant de l'acide nitrique libre, des solutions neutres ou ammoniacales [Lückow, *loc. cit.*, Schucht (1)]. Avec les solutions nitriques très diluées et en employant un courant très faible, on évite la précipitation du peroxyde [Schucht, *loc. cit.*, Fresenius et Bergmann (2)]. Krutwig (3) conseille d'électrolyser la solution de sulfate ammoniacal ;

A. Brand (*loc. cit.*), la solution ammoniacale de pyrophosphate, et Smith (4) la solution ammoniacale de phosphate.

Avec toutes ces solutions, et lorsque le courant n'est pas extrêmement faible, on n'obtient qu'un dépôt métallique spongieux. Fresenius et Bergmann recommandent de réduire la densité de courant à 0,1-0,2 ampère par décimètre carré.

Les sels d'argent insolubles peuvent être transformés en sels solubles pour l'électrolyse au moyen d'acide acétique ou d'acide sulfurique (Lückow, *loc. cit.*). D'après De la Rive et C. Lückow (*loc. cit.*), on obtient de beaux dépôts d'argent en soumettant à l'électrolyse la dissolution d'un sel quelconque d'argent dans le cyanure de potassium. A la température ordinaire, on emploie un courant de 3,5 à 4,5 volts et de 0,2 à 0,5 ampère par décimètre carré. Avec un courant de 0,5 ampère, on peut précipiter 0,5 à 0,6 grammes d'argent en 2 ou 3 heures. Mais c'est là un maximum qu'il est difficile d'atteindre en pratique.

Dans l'analyse courante, il est rare que l'on ait affaire à des dissolutions pures d'argent. Comme, d'autre part, l'or, le cuivre, le mercure, le cadmium et d'autres métaux encore se précipitent dans les mêmes conditions, on ne peut avoir recours à une séparation électrolytique qu'en faisant usage de courants dont la force électromotrice ne dépasse pas 1,7-1,8 volt [Freudenberg (5)] et de densité extrêmement faible [L. Frankel (6), Smith (7), Smith et Spencer (8)]. Dans ces conditions le poids de métal déposé par heure est insignifiant. Les méthodes ordinaires d'analyse par voie sèche ou humide sont donc, en général, d'un usage beaucoup plus pratique.

INDEX. — (1) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 316. — (2) *Amer. Chem. J.*, XII, 428 ; *Ber.*, 1890, 601. — (3) *Ber.*, XV, 1267. — (4) *Amer. Chem. J.*, XII, 329 ; *Ber.*, 1890, 601. — (5) *Zeit. f. phys. Chem.*, 1893, XII, 110. — (6) *Amer. Chem. J.*, XII, 264, 352. — (7) *J. of. anal. Chem.*, III, 254, 385. — (8) *Elektr. Zeitschr.*, 1894, 542.

XI. — DOSAGE DU MERCURE

On peut précipiter en totalité le mercure par électrolyse en employant les solutions de ses sels de protoxyde ou de bioxyde (C. Lückow, *loc. cit.*, Smith et Knerr (1)], ou ces solutions additionnées d'un peu d'acide sulfurique [F. W. Clarke (2), Rüdorff (3)] ou d'acide nitrique [Classen et Ludwig (4), Smith et Moyer (5)] ou d'acide chlorhydrique, ou bien enfin de chlorure de sodium [Classen (6), De la Escosura (7)]. On peut encore employer des solutions additionnées de sulfure de sodium [De la Escosura, Smith (8), Vortmann (9)], de cyanure de potassium [Smith et Frankel (10), Smith et Canley (11), Smith et Wallace (12)], de pyrophosphate de sodium [A. Brand, *loc. cit.*)], de tartrate d'ammoniaque [Schmucker (13)] ou d'oxalate d'ammoniaque [Vortmann (14)].

En général le mercure se sépare sous forme de gouttelettes qui restent adhérentes à la paroi du vase. Le lavage de ce métal présente quelques difficultés.

Pour l'analyse des minerais de mercure renfermant d'autres métaux, la méthode par voie sèche de Rose est préférable à toute autre. Mais, pour l'analyse des minerais purs, la méthode électrolytique présente de grands avantages. On opérera de préférence sur la solution neutre additionnée de chlorure ou de sulfure de sodium. C'est cette dernière méthode que l'on applique couramment aux mines d'Almaden.

INDEX. — (1) *Amer. Chem. J.*, VIII, 206 ; *Ber.*, XIX, 708. — (2) *Amer. J. of. Sc.*, XVI, 200 ; *Ber.*, XI, 1140. — (3) *Zeit. angew. Chem.*, 1894, 388. — *Ber.*, XIX, 324. — (5) *J. anal. appl. Chem.*, 1893, VII, 252. — (6) *Elektrolyse*. — (7) *Revista minera*, Madrid, 1886. — (8) *J. anal. appl. Chem.*, 1891, V, 202. — (9) *Chem. Zeit.*, 1891, 399 ; *Ber.*, XXIV, 2752. — (10) *J. Frank. Inst.*, CXXVII, 469 ; *Ber.*, 1889, 602. — (11) *J. anal. appl. Chem.*, 1891, V, 489 ; *Ber.*, XXIV, 2936 ; *Am. Chem. J.*, XII, 428 ; *Ber.*, 1892, 779. — (12) *J. anal. Chem.*, VI ; *Ber.*, 1892, 779. — (13) *Zeit. anorg. Chem.*, V, 206. — (14) *Ber.*, XXIV, 2750.

XII. — DOSAGE DU CUIVRE

C'est à l'analyse des minerais de cuivre que l'on a appliqué pour la première fois la méthode électrolytique. W. Gibbs (1), en 1864, sépara le cuivre du nickel en électrolysant la dissolution sulfurique de ces deux métaux. Presque en même temps, Lückow (2) observait que la teneur de la dissolution en acide libre ne doit pas dépasser 8 à 10 %, et cette remarque était vérifiée par W. Hampe (3) qui employait, 1 partie d'acide sulfurique pour 12 parties de solution. En 1867, Lückow (4) employa la dissolution nitrique pour l'analyse des minerais de Mansfeld. Ces deux types de méthodes sont aujourd'hui les seules que l'on applique au dosage électrolytique du cuivre. Les solutions chlorhydriques ne peuvent être électrolysées qu'en présence de chlorure d'ammonium ; encore le métal se dépose-t-il assez mal. Les solutions renfermant du chlorure de sodium ou de l'acétate de soude [Lückow (5), Rüdorff (6)] ainsi que les dissolutions ammoniacales ne fournissent des dépôts brillants que si l'on emploie un courant très faible [Lückow (7), Drossbach (8)]. Dans le cas contraire, on obtient un dépôt spongieux. D'après Rüdorff (9), on peut toutefois remédier à cet inconvénient en ajoutant à la solution une forte proportion de nitrate d'ammoniaque.

F. Oettel (10) a étudié plus spécialement l'électrolyse des dissolutions ammoniacales, et assure en avoir obtenu de bons résultats. On a également proposé d'électrolyser les dissolutions cuivriques additionnées de cyanure de potassium en excès [Ruolz 1840, Lückow (11), Th. Moore (12)], de phosphates [Smith (13)] ou de pyrophosphates alcalins [Brand (*loc. cit.*)], les dissolutions d'oxalate double (neutres ou acides) de cuivre et d'ammoniaque [Classen et Von Reiss (*loc. cit.*), Classen et Bongartz (14)], les formiates neutres ou acides [Warwick (15)], enfin les tartrates doubles de potasse ou d'ammoniaque et de cuivre [Schmucker (16), Smith et Muhr (17)].

En pratique, on électrolyse toujours le sulfate ou le nitrate acide de cuivre. En solution suffisamment acide, le fer, le cobalt, le nickel, le cadmium, le zinc et le manganèse ne se déposent pas [Smith et Moyer (18), Classen (19)]. Cependant, la présence d'une grande quantité de fer peut gèner l'électrolyse, car le sulfate de peroxyde de fer redissout du cuivre [Schweder (20)]. Quant au plomb, si l'on opère en solution nitrique, il se sépare totalement à l'état de peroxyde [Lückow (21), May (22), Classen (23)]. Par contre, l'argent, le bismuth, le mercure, l'arsenic, l'antimoine et l'étain peuvent, dans certaines conditions, se déposer en même temps que le cuivre. L'arsenic, l'antimoine et l'étain ne se précipitent que lorsque le cuivre est déjà déposé en majeure partie ; mais on ne saurait se baser sur cette particularité pour opérer une séparation rigoureuse.

En solution nitrique, le cuivre peut être séparé de tous ces métaux étrangers si on limite la force électro-motrice du courant à 1,2 — 1,9 volt [Freudenberg (24)]. Mais il ne faut pas voir dans cette méthode qu'un procédé de préparation industrielle du cuivre à peu près pur, et non une méthode analytique rigoureuse.

Voici cependant un procédé de dosage électrolytique du cuivre en présence de métaux étrangers : La solution est évaporée à sec en présence d'acide sulfurique. On reprend par l'eau, et l'on précipite l'argent au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le mercure peut être éliminé dès le début par calcination. Si l'on a dissous la substance primitive dans l'acide nitrique, on peut séparer l'étain et l'antimoine en évaporant à sec la dissolution. Dans ces conditions, le bismuth seul se précipitera à la cathode en même temps que le cuivre. Lorsque l'électrolyse est terminée, on pèse la cathode afin d'avoir la somme des deux métaux. On dissout alors le dépôt dans l'acide nitrique et l'on précipite le bismuth par le carbonate de soude.

En fait, il est rare que l'on ait à séparer tous ces métaux à la fois, et la méthode de dosage électrolytique du cuivre est aujourd'hui d'un emploi presque universel. On l'applique couramment à l'analyse des minerais, pyrites, mattes, cuivres d'œuvre, cuivres raffinés, alliages, scories, etc. [Gibbs (*loc. cit.*), Lückow (25), Hampe (26), Fresenius (27), Herpin (28), Oettel (29), Nissenson (30)].

Pour les solutions sulfuriques à 8 $^0/_0$ d'acide libre, on emploie un courant de 2,2 à 2,7 volts et de 1 à 2 ampères par décimètre carré de cathode. La densité de courant peut être portée sans inconvénient jusqu'à 3 ampères par décimètre carré. Mais la précipitation du cuivre ne croît pas proportionnellement à cette densité. Voici quelques résultats obtenus par M. Neumann pour l'électrolyse de 0,5 gramme de cuivre en solution sulfurique (8 $^0/_0$ d'acide libre) avec 100 centimètres carrés de surface de cathode :

Intensité	Voltage	Température	(Temps en minutes)	Cuivre déposé
1	2.3	50° C	60	0.40 gr.
2	2,5	50° C	30	0,32 —
3	2,7	50° C	20	0,28 —

Le dégagement d'hydrogène à la cathode augmente avec la densité de courant. En somme, il est préférable de maintenir cette densité entre 1 et 1,5 ampère par décimètre carré.

Hart et Croasdale (31) ont enfin proposé une méthode de dosage électrolytique du cuivre qui permet en même temps de contrôler les résultats. On électrolyse le sulfate neutre, on pèse le dépôt de cuivre, et l'on titre l'acide sulfurique dans la liqueur épuisée.

Index. — (1) *Zeit. anal Chem.*, III, 334. — (2) *Dingl. Pol. J.*, 1865, 177. — (3) *Berg-u Hütt. Zeit.*, XXI, 220 — (4) *Zeit. anal. Chem*, VIII, 1. — (5) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 1. — (6) *Ber.*, 1888, 3050. — (7) *Zeit, anal. Chem.*, XIX, 1. — (8) *Chem. Zeit.*, XVI. 819. — (9) *Ber.*, XXI, 3050. — (10) *Chem. Zeit.*, 1894, 879. *Zeit Elektr.*, 1894, 142. — (11) *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 1. — (12) *Chem. News*, 1886, LIII, 209. — (13) *Amer. Chem. J.*, XII, 329. — (14) *Ber.*, XXI. 2898. — (15) *Zeit. anorg. Chem.*, I, 285. — (16) *J anal appl. Chem.*, 1893, VII, 252 ; *J. f. anorg. Chem.*, V, 206. — (17) *J. anal. appl. Chem.*, 1891, V, 488 ; 1893, VII, 189. — (18) *J. anal appl Chem.*, 1893. VII, 252 ; *Zeit., anorg Chem.*, IV, 267. — (19) *Ber.*, XVII, 2473. — (20) *Berg u. Hütt. Zeit*, XXXVI, 5, 11, 21 ; *Zeit. anal. Chem.*, XVI, 345. — (21) *Zeit. anal Chem.*, XIX, 1. — (22) *Amer. J of. Sc.*, 1873, III, 6, 255. — (23) *Ber.*, XXVII, 163. — (24) *Zeit. phys. Chem.*, 1893, XII, 110. — (25) *Zeit. anal. Chem*, VIII, 1. — (26) *Zeit. anal. Chem.*, XIII, 176. — (27) *Zeit. anal. Chem.*, XVI, 339. — (28) *Zeit. anal. Chem.*, XV, 335. — (29) *Berg-u. Hütt. Zeit.*, XXXVI, 5, 11, 31 ; *Zeit. anal. Chem.*, XVI, 345. — (30) *Zeit. angew. Chem.*, 1893, 646. — (31) *J. of. anal. Chem.*, IV, 424.

XIII. — Dosage de l'antimoine

On peut soumettre à l'électrolyse les dissolutions de chlorure d'antimoine (Classen et Von Reiss, *loc. cit.*) additionnées ou non de chlorure de sodium, de chlorure d'ammonium [G. Gore, Th. Sanderson (1)], de tartrate de soude [Lückow (2), Classen et Von Reiss, Smith et Muhr (3), Parrodi et Mascazzini (4), G. Gore], d'oxalate de soude [G. Gore, Classen et Von Reiss] où enfin

de pyrophosphate de soude [A. Brand, *loc. cit.*]. Avec des électrodes de platine polies, quelques-unes de ces solutions ne fournissent qu'un dépôt spongieux et peu cohérent.

Le meilleur procédé consisterait à déposer l'antimoine de sa solution chlorhydrique qui s'y prête très bien. Malheureusement, le précipité ainsi obtenu explose parfois avec violence [G. Gore (5), Böttcher (6)]. Les solutions tartriques donnent de bons dépôts ; mais la précipitation est extrêmement lente.

Il existe heureusement une autre forme de combinaison de l'antimoine dont l'electrolyse fournit toujours un dépôt brillant et très cohérent : c'est son sulfo-sel [C. Lückow (*loc. cit*)., Classen et Von Reiss (*loc. cit*), Classen (7), Classen et Ludwig (8), Parrodi et Mascazzini (9), Borchers (10)]. La solution d'antimoine dans le monosulfure de sodium est celle qui donne les meilleurs résultats. La présence de polysulfures empêche totalement la précipitation. On ajoute à la liqueur 50 à 70 $^0/_0$ d'une dissolution saturée et froide et monosulfure de sodium. La force électromotrice du courant doit être comprise entre 1,5 et 3 volts, et sa densité entre 1 et 2 ampères par décimètre carré. Le métal se dépose aussi bien à froid qu'à chaud. Mais, en maintenant la température à 60°-80° C., on accélère l'opération. Dans ces conditions, en effet, on peut précipiter 0,3 à 0,4 gramme d'antimoine en 1 heure 1/2 à 2 heures.

La solution d'antimoine dans le sulfure de sodium s'obtient en, général, au cours de l'analyse, lorsqu'on procède à la séparation des métaux du sixième groupe. Les métaux usuels qui se dissolvent dans les mêmes conditions que l'antimoine sont l'arsenic et l'étain L'arsenic peut être volatilisé à l'état de chlorure, ou séparé directement du précipité de sulfure par un lavage au carbonate d'ammoniaque. On peut encore le transformer en acide arsénique sur lequel le courant n'aura pas d'action [Classen et Ludwig (11)] L'étain en dissolution dans le sulfure de sodium ne s'électrolyse que si la liqueur est très étendue. En solution concentrée, la précipitation n'a pas lieu. Néanmoins, il est préférable de ne pas prolonger l'action du courant, mais au contraire de l'interrompre dès que l'antimoine est complètement précipité.

Dans la liqueur débarrassée d'antimoine, on peut précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, transformer le sulfure en acide arsénique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, puis précipiter cet acide arsénique par la mixture magnésienne. Quant à l'étain, il peut être dosé électrolytiquement d'après une des méthodes que nous décrirons plus loin.

Si la liqueur contient des polysulfures (ce qui arrive lorsqu'on a fondu la substance avec un mélange de soufre et de carbonate de soude), on peut oxyder le soufre en excès au moyen d'eau oxygénée et dissoudre le résidu dans le sulfure de sodium [Classen (12)].

En présence d'étain et d'arsenic, on maintient encore la densité de courant entre 1 et 2 ampères par décimètre carré.

En résumé, le dosage électrolytique de l'antimoine constitue un progrès très réel sur les anciennes méthodes gravimétriques ou volumétriques. Outre la simplicité d'exécution qu'il offre, ce procédé permet une séparation rapide des métaux usuels du sixième groupe [Nissenson et Neumann (13)].

Index — (1) *Ber.*, 1891, 340. — (2) *Zeit. anal. Chem.* XIX, 1. — (3) *J. anal. appl. Chem*, 1891, V, 488 ; 1893, VII, 189 — (4) *Gazz. Ital.*, VIII ; *Zeit anal. Chem.*, XVIII, 589 — (5) *Chem, Gaz*, 1858, 59. — (6) *J. f. prakf Chem.*, LXXIII, 484 — (7) *Ber*, XVII, 2476. — (8) *Ber.*, XVIII, 1104. — (9) *Gazz. Ital*, VIII ; *Zeit. anal. Chem*, XVIII, 589. — (10) *Elektro-metallurgie*, 149. — (11) *Ber.*, XIX, 324. — (12) *Ber.*, XVI, 1032. — (13) *Chem. Zeit.*, 1895, 1141.

XIV. — Dosage de l'étain

Le protochlorure et le bichlorure d'étain sont décomposés par le courant avec dépôt d'étain métallique à la cathode (Lückow). On peut d'ailleurs électrolyser n'importe quel sel d'étain auquel on a ajouté de l'acide chlorhydrique (Classen et Von Reiss), ou un excès de soude caustique (Ruolz, 1841), ou du cyanure de potassium (Birgham). L'étain se précipite également de son sulfosel ; mais la précipitation n'est complète qu'avec le sulfure d'ammonium. Avec le sulfure de sodium la précipitation est incomplète en solution étendue ; elle est nulle ou à peu près en solution concentrée [Classen (1)]. On a également proposé d'électrolyser les solutions de sels d'étain additionnées d'oxalate d'ammoniaque [Classen et Von Reiss] ou mieux d'acide oxalique [Bongartz et Classen (2)], ou enfin d'acide acétique [Classen (3)].

En pratique, on électrolyse toujours la solution de sulfure d'étain dans le sulfure d'ammonium.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, comment on peut séparer l'antimoine de l'étain par voie électrolytique. L'étain reste en dissolution dans le monosulfure de sodium. Pour rendre cette solution électrolysable, il suffit d'y ajouter 20 à 25 grammes de sulfate d'ammoniaque et de maintenir le tout à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes [Classen (4)]. On emploiera un courant de 3,3 à 4 volts et de 1 à 2 ampères par décimètre carré. Le dépôt est toujours brillant et compact, quelle que soit la température de l'opération. En général, on maintient la liqueur à 50°-60° C Dans ces conditions, on peut recueillir, 0,3 — 0,4 grammes de métal par heure.

Cette méthode se prête très bien à l'analyse rapide des minerais d'étain. Il suffit, dans ce cas, de fondre la prise d'essai avec un mélange de soufre et de carbonate de soude, en suivant les règles ordinaires de l'analyse par voie humide.

Index. — (1) *Ber.*, XVII, 2476. — (2) *Ber.*, XXI, 2900. — (3) *Zeit. Elektrochem.*, 1894 ; *Ber.*. 1894, 2074 : — (4) *Elchtrolyse*, p. 104.

Dosage de l'anhydride libre dans l'acide sulfurique fumant.

Par **MM. P. Dobriner et W. Schranz.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1896, p. 453).

Quelque simple que paraisse l'analyse de l'acide sulfurique fumant, le dosage de l'anhydride libre dans cet acide constitue une opération analytique des plus pénibles. Ceci tient, d'une part, à ce que la quantité de SO^3 libre est déterminée par différence, d'autre part, à ce qu'il est impossible de lire exactement sur la burette la quantité de liqueur titrée employée. Lorsqu'on prend pour l'analyse 2 grammes de substance chaque dixième de centimètre cube de soude normale de plus ou de moins représente une différence de 1,1 °/₀ SO^3. Étant donné que pour établir le titre de l'acide normal au moyen de carbonate de soude pur et d'une lessive normale, il faut effectuer quatre lectures sur la burette, que quatre autres lectures sont nécessaires pour préparer la lessive normale à l'aide de l'acide normal, et que finalement le titrage de l'acide fumant dissous dans l'eau exige encore deux à quatre lectures, on conçoit que la différence entre les résultats obtenus par deux analystes opérant sur un seul et même échantillon d'acide puisse s'élever à 1 °/₀ et au-delà.

Pour les besoins de la pratique, il suffit, dans la plupart des cas, de déterminer l'anhydride sulfurique libre dans l'acide fumant à 1 °/₀ près. Mais quelquefois il est nécessaire de faire un dosage aussi exact que possible. Même abstraction faite de la pratique, il importe toujours d'avoir une méthode qui permet d'obtenir des résultats à peu près théoriques.

La raison pour laquelle les méthodes usuelles de dosage de SO^3 libre dans l'acide fumant donnent des valeurs insuffisamment exactes, réside dans l'emploi de trop petites quantités de substance pour l'analyse, dans les erreurs inévitables de lecture sur les burettes, dans le manque de précision de celles-ci et dans les variations de température lors de l'établissement du titre de la lessive normale et du titrage proprement dit. La méthode que nous proposons permet d'éviter toutes ces erreurs et de déterminer d'une manière presque absolument exacte la teneur en SO^3 de l'acide fumant.

On fait dissoudre 6 à 8 grammes d'acide fumant dans l'eau comme il sera spécifié plus loin. On ajoute au liquide du carbonate de soude chimiquement pur en quantité telle que, après ébullition et élimination de l'acide carbonique, 3 à 4 centimètres cubes de soude normale suffisent pour neutraliser l'acidité restante. Pour calculer la quantité de carbonate de soude à ajouter, on détermine préalablement l'acidité totale par les méthodes usuelles. Pour ces 3 ou 4 centimètres cubes de soude normale, les erreurs signalées plus haut deviennent tout à fait négligeables.

Cette modification que nous avons apportée à la méthode usuelle donne non seulement des résultats presque absolument exacts, mais elle permet encore de vérifier l'exactitude des méthodes usuelles. On effectue une série d'essais par les deux méthodes, et si les différences entre les résultats obtenus sont uniformes, on corrige en conséquence le titre de la soude titrée, et on peut alors obtenir par la méthode usuelle des résultats suffisamment exacts.

Le titrage de l'acide normal et de la soude normale joue dans l'analyse de l'acide sulfurique fumant un rôle important, et les liqueurs titrées ne sauraient être considérées comme satisfaisantes que lorsque trois ou quatre titrages donnent des nombres suffisamment concordants. Dans son *Traité* bien connu, Frésénius dit qu'on peut encore considérer un acide comme normal lorsque, dans le titrage, on a employé 19 cc. 95 ou 20 cc. 05 au lieu des 20 centimètres cubes théoriquement nécessaires. En employant pour l'analyse 2 grammes d'acide sulfurique, cette différence dans le titre de l'acide normal correspondrai à 1,3 °/₀ SO^3 libre.

Pour peser l'acide sulfurique fumant, on se sert d'une éprouvette complètement sèche que l'on étire en pointe. On pèse le tube et on plonge aussitôt la pointe dans l'acide fumant qu'il s'agit d'analyser. Il convient de placer l'acide dans un petit ballon de telle sorte que la partie large de l'éprouvette repose sur le goulot du ballon. On chauffe l'éprouvette, et après y avoir laissé entrer une quantité suffisante d'acide, on scelle la pointe à la lampe, on nettoie le tube extérieurement et on pèse. On introduit ensuite le tube dans un flacon de 1 litre de capacité, muni d'un bon bouchon rodé et contenant 150 centimètres cubes d'eau, et après avoir fermé le flacon, on agite violemment pour casser l'éprouvette. L'anhydride sulfurique libre est absorbé par l'eau. Le titrage peut se faire soit par la méthode usuelle, soit par la méthode que nous venons de décrire, avec la phénolphtaléïne comme indicateur.

Si l'acidité totale calculée en SO^3 a été trouvée égale à A °/₀ SO^3, la quantité d'anhydride sulfurique libre s'obtient d'après la formule :

$$\frac{49}{9} A - 444,44.$$

Cette formule ne peut être employée que lorsque l'acide fumant contient des traces seulement d'anhydride sulfureux.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 juin. — Sur les périodes des intégrales doubles et le développement de la fonction pertubatrice. Note de M. Poincaré.

— Théorie générale des régimes graduellement variés dans l'écoulement tourbillonnant des liquides : formules de première approximation. Note de M. Boussinesq.

— Action de la lumière sur les mélanges de chlore et d'hydrogène. Note de MM. Gautier et Hélier.

La lumière blanche agit sur les combinaisons de chlore et d'hydrogène, et probablement sur toutes les combinaisons gazeuses qu'elle est apte à exciter, d'une manière toute autre que la chaleur. A la condition qu'on ne laisse pas la température s'élever sensiblement par le fait de la réaction elle-même, la chaleur provoque dans les gaz des combinaisons dont la limite est rapidement atteinte, souvent en moins d'une demi minute. La lumière, lorsqu'elle agit, abaisse considérablement le point de la réaction, mais pour des éclairements relativement forts, et même pour la lumière solaire, la combinaison, si elle n'est pas explosive, n'arrive à son *summum* d activité qu'après quelques minutes, quelquefois après plusieurs heures si l'éclairement est plus faible, puis décroît rapidement.

La réaction provoquée par la lumière dans le mélange de chlore et d'hydrogène n'est pas limitée par la présence de l'acide chlorhydrique qui se forme. La combinaison se rapproche lentement de la combinaison totale, et finit par être complète.

A mesure que l'acide chlorhydrique se produit, la vitesse de la réaction diminue, mais sans que le phénomène de la combinaison des deux gaz se limite.

La présence d'un excès de chlore ou d'hydrogène (mais surtout du premier), active singulièrement la réaction.

La lumière fait naître l'affinité réciproque des deux gaz, car l'hydrogène et le chlore purs et secs, placés aux mêmes températures dans l'obscurité, ne contractent entre eux aucune combinaison, même au bout de plus de quinze mois.

La présence d'un peu d'humidité excite singulièrement la réaction que provoquent les lumières solaire ou artificielles.

— Observations sur la limitation des réactions chimiques à l'occasion de la communication de M. A. Gautier. Note de M. Berthelot.

Dans ces observations, M. Berthelot a surtout en vue la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène qui a fait l'objet d'une communication antérieure de M. Gautier Pour lui, certaines observations relatives à l'union de l'hydrogène et de l'oxygène appartiennent en réalité à un ordre de phénomènes différents ; car elles comportent l'intervention des parois des vases et celles des réactions chimiques bien connues entre la matière même de ces parois et les produits de la combinaison gazeuse ; or, ces réactions sont susceptibles de déterminer et de régler le phénomène. Il est incontestable qu'en théorie on doit envisager ici, au lieu d'un système gazeux homogène, un système hétérogène, formé de gaz et de solides, et de tenir compte des réactions qui se développent nécessairement à la surface de ces derniers ; celles-ci sont susceptibles de déterminer la formation de composés tels que l'eau, dans des conditions où ils ne prendraient pas naissance sous la seule influence des composants gazeux : sans doute dans un système gazeux homogène, tel que le mélange d'hydrogène et d'oxygène, envisagé à une température et à une pression données, les réactions seraient uniquement déterminées par les attractions mutuelles de ces deux gaz ; c'est-à dire par l'énergie potentielle mise en jeu lors de leur combinaison donnant naissance à de l'eau.

Tandis que l'intervention des parois y ajoute les attractions et l'énergie potentielle correspondantes aux réactions de la matière propre de ces parois ; laquelle est susceptibles, suivant les cas, de former des hydrures avec l'hydrogène, des oxydes avec l'oxygène, ce qui est le cas des parois métalliques ; ou bien encore, de réagir sur les produits possibles de la combinaison de ces gaz, tels que l'eau, ce qui est le cas des parois de verre ou de porcelaine vernie Pour préciser davantage, dans le dernier cas, l'énergie potentielle totale exercée à la surface des vases répond à la somme de la chaleur dégagée par l'union des deux gaz, engendrant de l'eau, et de la chaleur dégagée par la réaction de cette eau sur les silicates alcalins qui constituent les parois des vases avec formation d'un hydrosilicate alcalin.

Il ne s'agit donc pas d envisager une formation d'eau préalable et indépendante, qui réagirait ensuite sur le verre. Ces deux réactions sont produites simultanément par la somme des énergies présentes, conformément à l'explication générale que M. Berthelot a donnée lui-même des faits attribués autrefois aux *affinités prédisposées*. On doit également tenir compte, dans une certaine mesure, de la couche des gaz condensés à la surface des vases ; couche dont l'influence sur les équilibres du système peut être toute différente de celle de l'atmosphère dilatée et libre, située au-delà.

Ajoutons d'ailleurs que ces diverses actions de surface sont susceptibles d'être exercées par le verre dépoli préalablement à l'aide d'un agent chimique, tel qu'un acide ou un alcali. Or, il arrive souvent que l'addition d'une énergie complémentaire abaisse la température initiale d'une réaction chimique : soit que cette énergie et les produits transitoires qui en résultent disparaissent dans le calcul de l'état final, ce qui est le cas du platine formant un hydrure, et déterminant à froid l'union de l'hydrogène et de l'oxygène ; soit que l'énergie complémentaire donne naissance à des produits spéciaux qui subsistent dans l'état final, ce qui arrive pour les hydrosilicates alcalins résultant de l'action de la vapeur d'eau.

La réaction de l'eau sur les parois des vases, réaction facile à constituer, a pour effet de substituer à

une combinaison simple, opérée sur toute la masse d'un système homogène, un ensemble de réactions accomplies sur les parois seulement, et dans lesquelles intervenaient des équilibres spéciaux. Ceux-ci sont régis par un principe différent, le *principe des surfaces d'opération dans un système hétérogène*. Les équilibres produits dans ces conditions tendent à déterminer un rapport fixe entre la proportion d'eau libre, susceptible d'exister au contact de la surface solide constituée par les silicates, et la proportion d'eau combinée dans les hydrosilicates : par là même, ils limitent la proportion d'eau dont la formation est susceptible d'être déterminée par les énergies présentes sur cette même surface. Ils sont d'ailleurs, en vertu même du principe qui y préside, fonction de la densité relative des divers gaz présents dans l'atmosphère ambiante. A partir du moment où l'équilibre est établi, au contact de ces parois, entre la vapeur d'eau et les hydrosilicates alcalins, l'énergie potentielle qui a déterminé cet équilibre cesse d'intervenir et, par conséquent, d'ajouter ses effets à l'énergie mise en jeu entre l'hydrogène et l'oxygène tendant à former de l'eau. Dans les conditions où cette dernière énergie serait insuffisante pour provoquer la formation de l'eau, au sein de la masse gazeuse proprement dite, cette formation doit donc s'arrêter.

La réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène subit l'influence des parois au même titre que la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène.

On voit comment l'équilibre est déterminé par des réactions accomplies sur la paroi solide : C'est de ces réactions que dépend la limitation du phénomène dans les conditions actuelles ; bref, il s'agit non d'une action de masses, mais d'une action de surfaces, c'est-à-dire d'un problème qui dépend de lois différentes de celles des équilibres développés en systèmes gazeux homogènes.

— Réponse de M. A. Gautier à M. Berthelot.—Aux objections de M. Berthelot, M. Gautier, tout en admettant l'influence réelle des parois ne partage pas, quant à leur action sur le phénomène en question (combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène), l'opinion de son contradicteur. Pour lui, l'influence des parois a pour effet non de limiter, mais de régler la chaleur et la vitesse de la combinaison. Dans l'hypothèse de M. Berthelot s'il se fait un hydrate ou un hydrosilicate déjà vers 200°, c'est qu'il y a formation d'eau à cette température, et avant que l'eau *qui n'existait pas dans les gaz* ait pu réagir sur les parois. De plus, M. Berthelot ne saurait admettre l'intervention des parois grâce aux éléments du verre et de la porcelaine pour réunir les deux gaz hydrogène et oxygène préalablement à toute production d'eau, sous la forme de combinaisons hypothétiques, telles que seraient des peroxydes ou des hydrures de sodium ou de calcium comme on pourrait l'admettre pour le platine ou d'autres métaux. A moins d'accepter qu'il se forme ces composés extraordinaires, il faut donc, puisqu'il se forme de l'eau, admettre qu'il y ait union d'oxygène et d'hydrogène à ces basses températures, en dehors de l'action spécifique des parois, c'est-à-dire dans la masse même du mélange gazeux et dès lors, si cette action existe, la combinaison devrait, s'il n'y avait pas limitation même en dehors des parois, se poursuivre plus ou moins rapidement dans toute la masse du gaz ; or, c'est ce qui n'a pas lieu. En somme, M. Berthelot admet que la réaction se limite, et qu'à des températures très inférieures à celles auxquelles on pensait que commence le phénomène de la combinaison, il se forme de l'eau. Du reste, M. Gautier n'a pas prétendu aborder, dans les notes qu'il a publiées, l'étude du mécanisme intime qui limite, accélère ou retarde les combinaisons gazeuses.

M. Berthelot présente son ouvrage intitulé « Thermochimie, Données et Lois numériques ». Dans ce traité, le cadre entier de la chimie est parcouru de façon à mettre sous les yeux du lecteur les connaissances acquises en thermochimie tant au point de vue des classes générales des composés, qu'à celui des corps individuels.

— Nouveau Terfâs « *Terfezia aphroditis* » de l'île de Chypre. Note de M. Chatin.

Le terfâs récolté à Morphon, près des ruines du célèbre temple de Vénus est exceptionnellement noir ; il est très parfumé, plus parfumé que ses congénères, et tenu pour être de qualité alimentaire supérieure. Il correspond à la truffe du Périgord qui appartient au genre *Tuber*.

— Mesures micrométriques d'étoiles doubles faites à St-Pétersbourg et à Domkino. Note de M. De Glasenapp, directeur de l'Observatoire de l'Université de St-Pétersbourg.

— Examen de quelques spectres. Note de M. Lecoq de Boisbaurn.

— MM. Chatin, Bertrand, Hermite Mascart, Berthelot, Bouchard, Marey, sont nommés membres de la commission chargée de présenter une liste de candidats pour la place d'associé étranger laissée vacante par le décès de M. Tchebichef.

— M. Grosset adresse de Nogent-sur-Marne un mémoire intitulé « Étude théorique et pratique sur le pouvoir des fonctions et des maladies. La tuberculose et sa guérison clinique ».

M. le secrétaire perpétuel annonce que M. le général de Tillo envoie une somme de 25 000 francs provenant de la souscription effectuée en Russie pour l'érection d'un monument à Lavoisier.

— Sur les surfaces ayant la même représentation sphérique. Note de M. Pellet.

— Remarques sur une note récente de M. Von Weber. Note de M. Goursat.

— Sur les systèmes réels des nombres complexes. Note de M Cartan.

— Propriétés des rayons cathodiques simples, relations avec les oscillations électriques simples. Note de M. Deslandres.

Les rayons cathodiques simples correspondent à des rayons électriques simples.

— Sur le poids atomique du cérium. Note de MM. Wyrouboff et Verneuil.

D'après les déterminations faites sur du cérium provenant des oxalates bruts de la monazite, et extrait par le procédé indiqué précédemment, sur du cerium également extrait de la monazite, mais résultant d'un traitement industriel, dans lequel il a été dissous en même temps que la thorine dans le carbonate d'ammoniaque, enfin sur du cérium de la cérite, le poids atomique de ce métal, quelle que soit son origine, pourvu que l'on opère sur des produits rigoureusement purs, est égal à 92,7.

— Sur la chaleur dégagée dans l'addition du brome à quelques substances non saturées, par MM. Louguinine et Kablukof.

Il se dégage dans l'addition du brome aux substances suivantes :

1° Diallyle (56.114). .	28.057	2° Chlorure d'allyle. .	26.821
3° Bromure d'allyle. .	26.695	4° Alcool allylique. . . .	27.732
5° Ether allylique . .	27.017	6° Acétate allylique . .	28.133
7° Alcool cinnamique .	22.321	8° Aldéhyde crotonique.	19.349
9° Oxyde de mésityle.	20.238		

Il résulte de ces données :

1°) Que les chaleurs d'addition du brome à l'alcool allylique et à ses dérivés sont très voisines entre elles ;

2°) qu'elles sont presque égales pour le chlorure et le bromure d'allyle ;

3°) que la substitution dans l'alcool allylique de l'hydrogène au groupe phényle diminue notablement la chaleur d'addition du brome ;

4°) que les expériences indiquées dans les n°s 8 et 9 nous amènent à la conclusion que la présence des groupes acétonique et aldéhydique diminue dans ces cas, d'une manière notable, les chaleurs d'addition du brome.

— Combinaisons de la phénylhydrazine avec les bromures métalliques. Note de M. Mottessier.

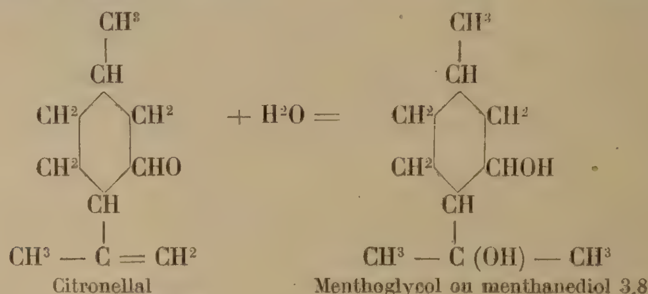
La phénylhydrazine en solution alcoolique se combine aux bromures de zinc, de cadmium, de nickel et de cobalt, en donnant des dérivés cristallisés répondant à la formule générale MBr^2, $2(C^6H^5Az^2H^3)$.

— Sur un menthoglycol. Note de MM. Barbier et Leser.

Le citronellal pur bouillant à 90°–91°, sous 10 millimètres de pression, est agité avec dix fois son poids d'acide sulfurique à 5 %. Le produit de la réaction qui présente une forte odeur de menthe est traité par l'éther, puis lavé avec du bicarbonate de soude. Soumis au fractionnement dans le vide, le produit isolé de l'éther donne trois corps : 1°) de l'isopulégol bouillant à 88°-89° sous 10 millimètres de pression, et donnant par oxydation une cétone l'isopulégone, bouillant à 104°-105°, dont l'oxime fond à 136°-137°).

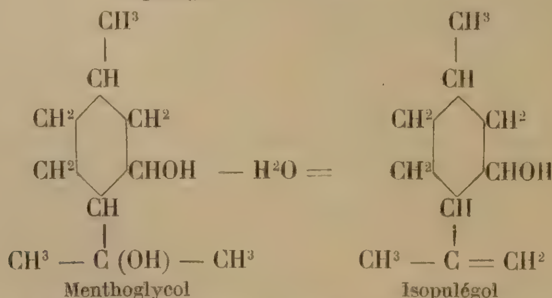
2°) Un liquide incolore bouillant à 144°-145°, et qui, par refroidissement, donne des lames blanches cristallines, brillantes, fusibles à 81°-81°,5. Ce corps répond à la formule $C^{10}H^{20}O^2$. Il semble être l'hydroxycitronellal. Cependant il n'en est rien, il donne deux éthers acétiques : l'un bouillant à 137°-138° sous 10 millimètres de pression, est obtenu par l'action de l'anhydride acétique à 100° pendant 8 heures sur ce corps. Si l'on chauffe à 150° en présence d'acétate de sodium fondu, il se forme un autre éther bouillant à 104°–105° sous 10 millimètres, différent du précédent par H^2O. Ce nouvel éther est de l'acétate d'isopulégol. Le gaz chlorhydrique sec donne avec ce nouveau corps en solution acétique une acétochlorhydrine bouillant à 124°-125°, qui a paru être un mélange de deux isomères.

Ce corps est donc un glycol qui peut perdre de l'eau pour donner l'isopulégol, et réciproquement, l'isopulégol peut reproduire ce corps par hydratation : c'est le menthogylcol. Sa formule de constitution et celle du citronellal sont les suivantes :



Citronellal — Menthoglycol ou menthanediol 3,8

Par perte d'eau ce glycol donne l'isopulégol :



Menthoglycol — Isopulégol

Enfin, un troisième corps a été isolé répondant à la formule $C^{20}H^{34}O$: il résulte de la condensation de deux molécules de citronellal avec élimination d'eau.

— Etude chimique sur la culture du Cattleya. Note de MM. Hébert et Truffaut.

Au point de vue horticole, on doit conclure de l'étude chimique des Cattleya que ces orchidées devront recevoir, si l'on veut entraver leur affaiblissement, un mélange d'engrais appropriés, renfermant principalement de l'azote, de l'acide phosphorique, de la chaux et de la magnésie.

— Essai des ustensiles en aluminium. Note de M. Balland.

Les ustensiles en aluminium, sont en aluminium au titre de $\frac{995}{10000}$ ou en alliage cuivré et aluminium contenant $\frac{20}{1000}$ à $\frac{30}{1000}$ de cuivre. Pour essayer l'aluminium seul, on opère de la façon suivante : on met dans une fiole d'attaque 0,5 de métal coupé en menus morceaux, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau distillée et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On laisse la réaction s'accomplir, et quand elle commence à se ralentir, on l'active en plaçant la fiole dans une étuve, dont la température est inférieure à 100° ; on ne la retire que lorsque tout dégagement a cessé. Dans ces conditions, le silicium, le carbone et le cuivre ne sont pas attaqués, ils sont recueillis sur le filtre. lavés et pesés après calcination. Pour doser le fer, on traite la moitié de la liqueur par la potasse à 10 $^0/_0$, on recueille le précipité. on le lave exactement. et on pèse après avoir repris par HCl, et reprécipité par la potasse. Dans l'autre moitié de la liqueur on dose ensemble le fer et l'alumine en précipitant par l'ammoniaque. Du poids du précipité obtenu, on retranche celui du fer, et l'on a le poids de l'alumine.

Les autres impuretés telles que carbone. silicium et cuivre, ne sont pas attaquées dans cette opération, et restent comme résidu. L'aluminium contenant du cuivre est mis dans deux fioles. On prend comme ci-dessus 0,50 du métal pour chaque fiole et l'on opère exactement comme il a été indiqué. Le cuivre reste inattaqué. Pour s'assurer s il y a du carbone et du silicium, on additionne l'une des fioles de 25 à 30 gouttes d'acide nitrique pur. S il y a du silicium et du charbon, ces deux métalloïdes restent inattaqués, tandis que le cuivre est dissous en même temps que l'aluminium.

— Les bactériacées des Bogheads. Note de M. Renault.

— Étude sur les lésions infectieuses de la peste. Note de M. Nepveu.

— Recherche sur les ostioles Note de M. Andeer.

— M. Jules Andrade adresse une note sur l'impossibilité mécanique de la géométrie de Lobatschewsky.

Séance du 11 juin. — Vérification expérimentale de la théorie de l'écoulement graduellement varié dans les canaux découvert. Note de M. Boussinesq.

— Forêt fossile de *Calamites Suckowii*. Identité spécifique des *Cal Suekowii* Br. *Cistii* Br. *Schatzlarensis* St. *foliosus* Gr. *Calamocladus parallelinervis*, Gr. *Calamostachys vulgaris* Gr.

— M. Andrade adresse deux notes ayant pour titre : « La géometrie de Lobatschewsky et la statique » et « application de la méthode de Poinsot à la statistique non euclidienne. »

— M. Touche adresse un mémoire « Sur le calcul de la résistance de l'air à un disque pour une vitesse de 20 mètres par seconde »

— M. Le Guen adresse une note « Sur un projet de système propulseur de bateaux. »

— M. Baraduc adresse un mémoire « Sur la force courbe cosmique. Photographies et vibrations de l'éther. »

— Sur les surfaces isomériques. Note de M. Pellet.

— Sur les petits mouvements périodiques des systèmes à longue période. Note de Painlevé.

— Interrupteur à mercure pour les fortes bobines de Rhumkorff Note de MM. Ducretet et Lejeune.

— Sur la dynamique des réactions chimiques homogènes avec dégagement ou absorption de chaleur. Note de M. Michel Petrowitch.

Soit une réaction chimique exothermique ou endothermique se passant entre m liquides $A_1 A_2 \ldots A_m$ donnant naissance à n produits $B_1 B_2 \ldots B_n$ sans réactions secondaires et *sans changements d'état* dans un intervalle de temps considéré de $t = t_1$ à $t = t_2$. On se propose : 1° d'*indiquer ici une loi approchée de variation de la température* du mélange *avec les quantités dépensées des corps actifs* A_i ; 2° *De calculer le temps nécessaire pour que le mélange acquière une température donnée* T ; 3° *de calculer le temps nécessaire pour qu une quantité donnée des corps actifs soit dépensée dans l'intervalle* $t = t_1$ et $t = t_2$. A cet effet, désignons par :

a_i, x_i, c_i, $(i = 1, 2 \ldots m)$ les quantités initiales, les quantités dépensées jusqu'au moment considéré t et les chaleurs spécifiques des liquides A_i : $X_i k_i$, les quantités au moment t et les chaleurs spécifiques des liquides B_i ;

L et K, la quantité de chaleur spécifique d'un liquide neutre, par lequel le mélange est dilué ; F (T) désigne la quantité de chaleur produite ou dépensée dans l'intervalle de temps t jusqu'à $t + dt$ par la dépense de l'unité de quantité du liquide A_1 à la température T ; $M = LK + \Sigma a_i c_i$ et $N = \Sigma n_i k_i - \Sigma m_i c_i$; P est une constante facile à déterminer expérimentalement. On obtient l'équation

$$(P - NT)(M + N x_1) = MF(T_0) = \text{Const.}$$

T_0 désignant la température initiale du mélange.

2° C étant un coefficient variant avec T ou arrive à la formule

$$C = R e^{-\frac{P}{2T}} T^{-\frac{N}{2}}.$$

3° Enfin on a :

$$t = H \int_{T_0}^{T} T^{\frac{N}{2}} e_2^{\frac{P}{T}} \frac{P - (NT)^{m-2}}{(\alpha_2 - \beta_1)T \ldots (\alpha_m - \beta_m)T} \, dT$$

ou H, α_i, β_i, sont des constantes connues dans chaque cas particulier donné.

— Contribution à l'étude des iodures de phosphore Note de M. Besson

On obtient les iodures de phosphore PI^3 et P^2I^4 par l'action de l'iode sur une solution sulfocarbonique de phosphore. Cependant, si dans ces conditions l'iodure P^2I^4 se prépare facilement, il n'en est pas de même de l'iodure PI^3 qui ne peut se retirer de la solution sulfocarbonique qu'après évaporation et refroidissement énergique. Cet iodure s'obtient facilement par l'action de l'acide iodhydrique sec sur PCl^3, soi-

soit seul, en dissolution dans CCl^4. Le triiodure de phosphore ainsi obtenu est en cristaux rouge foncé fusibles à 61° et entièrement décomposé par l'eau. Le mercure réduit la solution sulfocarbonique de ce sel, il y a d'abord formation de PI^4, puis d'iodure mercureux et d'iodure double de mercure et de phosphore.

Si l'on fait réagir l'iode en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone sur du phosphore blanc également dissous dans le même véhicule, on obtient, à la fois un iodure de phosphore et du phosphore rouge qui prennent naissance au bout de quelques jours. Dans la liqueur au sein de laquelle ces deux corps se sont formés, il devait donc y avoir du phosphore dissous et du phosphore combiné à l'iode. Or, le dosage du phosphore total et du phosphore dissous donnait le phosphore combiné à l'iode. Les résultats de l'analyse ont démontré qu'il s'était formé un iodure P^3I^4 qui est instable, et qui doit être le pivot de la transformation apparente du phosphore blanc en phosphore rouge



$$P^2I^4 + P \text{ blanc} = P^3 I^4.$$

— Sur un procédé d'oxydation et de chloruration. Note de M. Villiers.

Lorsqu'un corps oxydable se trouve dans un milieu susceptible de fournir de l'oxygène, mais dans des conditions telles que l'oxydation ne commence pas encore ou ne se produit que très lentement, l'addition d'une trace d'un sel de manganèse, dans un grand nombre de cas, détermine ou accélère très notablement la réaction.

— Dédoublement de la bande fondamentale des chlorophylles. Note de M. Etard.

Le nombre des bandes chlorophylliennes et la longueur d'onde de leur axe moyen peuvent, par la méthode des dilutions limites, être comptés exactement et servir à caractériser l'espèce chimique. La diversité des chlorophylles se démontre par la longueur d'onde des axes de leurs bandes préexistantes ou provoquées par l'action des réactifs. La bande fondamentale des chlorophylles n'est pas toujours uniformément obscure, elle peut être double ou triple. Ce qui est toujours obscur, c'est la Note de M. Etard.

— Sur l'action oxydante des sels manganeux et sur la constitution chimique des oxydases. Note de M. Bertrand.

— Action du nickel sur l'éthylène, synthèse de l'éthane. Note de MM. Sabatier et Senderens.

De l'oxyde de nickel est disposé en couche mince sur une longueur d'environ 30 centimètres dans un tube de 15 millimètres de diamètre qui peut être chauffé graduellement à l'aide d'une grille bien réglée. La réduction ayant été opérée au-dessous de 300° on laisse refroidir dans un courant d'hydrogène, puis on remplace ce dernier par un courant d'éthylène bien sec et purgé d'air. La réaction n'a pas lieu à froid, et n'apparaît nettement qu'au dessus de 300° ; elle s'accélère à mesure que la température s'élève. Les gaz sont constitués par un mélange d'éthane, de formène et d'hydrogène et de traces de carbures forméniques supérieurs La réaction est donc complexe vers 325°, il y a dédoublement en carbone et éthane



$$3C^2H^4 = C^2 + 2C^2H^6 \qquad \text{puis} \qquad 2C^2H^6 = 3CH^4 + C$$

Enfin le formène donne du carbone et de l'hydrogène libre.

La production d'éthane a lieu à une température peu élevée, 30 à 45° suffisent. En effet, si l'on dirige un courant d'éthane mélangé à un volume égal d'hydrogène sur du nickel récemment réduit, il y a élévation de température due à la production de l'éthane. Pour préparer de l'éthane pur, il suffit de faire arriver sur une colonne un peu longue de nickel récemment réduit maintenu au-dessous de 150° de l'hydrogène mélangé à un excès d'éthylène Le cuivre, le fer, le cobalt, peuvent remplacer le nickel.

— Sur l'acide isolauronolique. Note de M. Blanc.

L'acide isolauronolique traité à la chaleur du bain-marie donne un dérivé sulfocamphorique qui est identique à l'acide sulfocamphorique Cependant l'acide isolauronolique présente une double liaison ; or, l'acide sulfocamphorique ne présente pas les caractères d'acides incomplets.

En chauffant le chlorure d'isolauronolyle avec l'éther malonique sodé en suspension dans le toluène sec pendant trois ou quatre heures, on obtient un liquide bouillant à 185°–190° sous 17 millimètres de pression. Ce composé qui devrait être un éther neutre dérivé d'un acide bibasique et cétonique, n'est que l'éther d'un acide monobasique. Ce liquide à odeur très agréable traité par la potasse aqueuse donne un dérivé gélatineux qui semble être un sel potassique, mais il se décompose et donne de l'isolauronolate de potassium. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'alcool, on retrouve l'éther éthylisolauronolique. C'est ce qui arrive lorsqu'on essaie de préparer l'oxime.

Le chlorure d'isolauronolyle traité par le cyanure d'argent donne un cyanure bouillant à 120° sous 23 millimètres de pression Ce corps, quand on essaie de le saponifier par la potasse, donne du cyanure et de l'isolauronolate de potassium. Avec l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, il fournit de l'ammoniaque, de l'acide formique et de l'éther éthylisolauronolique. Cette propriété rapproche l'acide isolauronolique de l'acide campholique. Le nitrile isolauronolique s'obtient en deshydratant l'amide par le chlorure d'acétyle ou le protochlorure de phosphore, il se produit aussi dans la préparation de l'amide lorsqu'on opère sur de grandes quantités. Ce nitrile bout à 205° (H = 750 millimètres). Il possède une odeur camphrée et se présente sous la forme d'un liquide incolore, soluble dans tous les solvants organiques. Il se saponifie aisément par la potasse, et donne par l'hydrogène naissant une amine.

— Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent Note de M. Chavastelon.

L'acétylène se combine avec l'azotate d'argent en formant deux composés, l'un $C^2Ag^2AzO^3Ag$ et $(C^2Ag)^2$, (AzO^3Ag) suivant que l'on opère en solution aqueuse ou alcoolique ou en solution ammoniacale.

— Détermination de l'huile de résine dans l'essence de térébenthine. Note de M. Aignan.

La méthode est fondée sur la variation très sensible qu'éprouve le pouvoir rotatoire *lévogyre* de l'essence de térébenthine du *pinus maritima* quand on y introduit de petites quantité d'huile de résine *dextrogyre*. On soumet à la distillation l'huile suspecte, de manière à la rectifier le plus possible et l'on arrive à un résidu *dextrogyre* caractéristique de l'addition d'huile de résine.

— Sur les principes actifs de quelques aroïdées. Note de Mlle Chaulíaguet et de MM. Hébert et Helm.

— Action des albumoses et des peptones en injections intravasculaires. Note de M. Fiquet.

— Sur les relations de certains gisements de plomb carbonaté avec des grottes et d'anciens lits de rivières souterraines Note de M. De Launay.

— Caractéristiques du charbon humique de Broxburn, près Bathgate (Écosse). Note de M. Bertrand.

— Classification et phylogénie des Goniatites. Note de M. Haug.

— Sur les Dicératinées du Tithonique coralligène des Cévennes et du Dauphiné. Note de MM. V. Paquier et Roman.

— Sur la Cueva del Drach (Grotte du Dragon) dans l'île Majorque. Note de M Martel.

Cette grotte est située à 12 kilomètres Est de Monacor, île Majorque, a une étendue de 2 kilomètres et contient un des plus grands lacs souterrains (longueur 177 mètres, largeur 30 à 40 mètres, profondeur 4 à 9 mètres). Elle appartient au miocène à Clypeaster, et c'est la plus vaste que l'on connaisse dans les terrains tertiaires. Toute l'eau du grand lac est salée et paraît être formée d'un mélange de 1/4 d'eau de mer et 3,4 d'eau douce, d'après les résultats analytiques.

— Action des rayons X sur la rétine. Note de M. Bardet.

— Sur la constitution du grand sympathique; ses centres trophiques. Note de M. Morat.

— Expériences sur l'excitation des nerfs par les rayons électriques. Note de M. Danilewsky.

— Sur un cas très grave de dermatite consécutive à deux applications des rayons X. Pathogénie et traitement. Note de M. Apostoli.

— Action thérapeutique locale des courants à haute fréquence. Note de M. Oudin.

— La forme saprophytique de la tuberculose humaine et aviaire. Note de M. Bataillon et Terre.

— De l'influence du sommeil hypnotique sur les gastralgies du tabes dorsal. Note de M. Spalikowsy.

— Sur les résultats d'observations météorologiques faites en Mandchourie et dans les pays limitrophes. Note de M. Venukoff.

— Sur la variation de la température à la surface des sols de différentes natures. Note de M. Jaubert.

— M. Hatt est présenté en première ligne comme candidat à la place laissée vacante dans la section de géographie et navigation par le décès de M. D'Abbadie; puis viennent MM. de Bernardières, Bertin et Caspari en seconde ligne, et MM. Angot et Lallemand en troisième ligne.

Séance du 21 juin. — Sur les fonctions abéliennes. Note de M. Poincaré.

— Expression des petites composantes transversales de la vitesse dans les écoulements graduellement variés des liquides. Note de M. Boussinesq.

— Note sur le septième volume des « Annales de l'Observatoire de Bordeaux », par M. Lœwy.

— Examen de quelques spectres. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

La raie de 433,8 se voit toujours, mais non sans quelque difficulté, avec l'étincelle non condensée et avec une solution *très concentrée* de $AuCl^3$. Pas plus que M. Demarçay (avec sa bobine à court fil), ni que MM. Eder et Valenta, M. Lecoq de Boisbaudran n'a vu cette raie entre des pôles d'or métallique et par l'emploi de l'étincelle condensée; il n'arrive cependant pas à l'identifier, d'une façon certaine, avec aucune des raies de : Cl,H,O,Az,Au, corps présents dans l'étincelle tirée de $AuCl^3$.

— M. Pomel présente son ouvrage sur les « Mammifères quarternaires fossiles algériens, monographie des Porcins ».

— M Hatt est proclamé élu, au second tour de scrutin, Membre de la Section de Géographie et Navigation en remplacement de M. d'Abbadie, décédé, par 31 voix contre 26 données à M. Bertin, et 2 à M. de Bernardières.

— M. Paumier soumet au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé « Sur le Déluge universel ».

— La Municipalité de Neuilly invite l'Académie des Sciences à se faire représenter à l'inauguration de la statue de Perronnet qui aura lieu à Neuilly le 4 juillet. MM. Maurice Lévy et Léauté sont désignés pour représenter l'Académie à cette cérémonie.

— M. Berthelot annonce la mort de Frésénius.

— Sur le mouvement des périhélies de Mercure et de Mars et du nœud de Vénus. Note de M. Simonin.

— Sur les surfaces qui peuvent, dans plusieurs mouvements différents, engendrer une famille de Lamé. Note de M. Cosserat.

— Observations relatives à la communication précédente par M. Darboux.

— Sur une classe de fonctions hyperabéliennes. Note de M. Bourget.

— Sur certaines équations analogues aux équations différentielles. Note de M. Bourlet.

— Observations sur la communication précédente par M Appel

— Sur une classe de ds^2 à trois variables. Note de M. Levi-Civita.

— Application de la photographie à la mesure des Indices de réfraction. Note de MM. Lumière.

La méthode proposée est basée sur le phénomène de production des halos sur les couches sensibles photographiques.

Si n désigne l'indice de réfraction du verre qui constitue la glace, e l'épaisseur de la glace, R le demi-diamètre de la couronne du halo, x l'indice du liquide étudiée.

$$x = \frac{Rn}{\sqrt{4e^2 + R^2}}.$$

— Sur un nouvel appareil enregistreur pour câbles sous-marins. Note de M. Ader.

— Sur un nouveau condensateur électrolytique de grande capacité, et sur un redresseur électrolytique de courants. Note de M. Pollak.

— Lignes doubles et triples dans le spectre sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. Note de M. Zeemann.

— Sur les sulfoantimonites de potassium. Note de M. Pouget.

Pour préparer le sulfo-antimonite normal, on dissout le sulfure d'antimoine dans le sulfure de potassium, en proportion correspondant à $Sb^2S^3 + 3K^2S$. On évapore rapidement à chaud en évitant le contact de l'air. Le corps cristallise peu à peu, et répond à la formule SbS^3K^3. A ce sulfo-antimonite correspond un métasulfo-antimonite SbS^2K qui ne diffère par K^2S en moins. Ce corps déjà préparé par M. Ditte au moyen de la voie sèche, peut s'obtenir en partant d'une dissolution de composition $Sb^2S^3 + 2K^2S$, ou $Sb^2S^5K^4$. C'est ce dernier corps qui se produit lorsqu'on évapore à froid et dans le vide. Mais si l'on chauffe à l'abri de l'air, ce sel complexe, en dissolution, se décompose d'après l'équation :



$$Sb^2S^2SK^4 = SbS^2K + SbS^3K^3.$$

— Sur la fluidité du nickel fondu. Note de M. Jules Garnier.

L'auteur signale ce fait, que le nickel fondu à très haute température est d'une extrême fluidité. Il a constaté en réduisant de l'oxyde noir de nickel au moyen du charbon de bois, que des morceaux de ce dernier contenaient, dans les canaux intérieurs, du nickel en filets excessivement minces. Grâce à son extrême fluidité, le métal avait pu pénétrer dans ces canaux. On peut donc expliquer par ce fait l'augmentation de résistance que le nickel donne au fer, car, par suite de sa fluidité, il remplit, comme le ferait un gaz, les espaces intermoléculaires de ces fers, de façon qu'ils ne forment plus qu'un tout compact.

— Combinaison des iodure et bromure telluriques avec les hydracides correspondants. Note de M. Metzner.

Berzelius avait obtenu une combinaison d'iodure tellurique et d'acide iodhydrique. Dans cette réaction il se produit un mélange de cristaux différents. Pour arriver à obtenir le composé indiqué par Berzelius, on sature à froid de l'acide iodhydrique en solution concentrée avec de l'acide tellureux, puis quand l'iodure est formé, on fait passer un courant d'acide iodhydrique. On a de cette façon des aiguilles quadratiques noires à reflet d'iode. En refroidissant le mélange de manière à saturer d'acide iodhydrique les cristaux augmentent. On les isole et sèche sur les plaques poreuses. Le corps ainsi préparé répond à la formule $TeI^4, HI, 8H^2O$, et il est déliquescent ; séché sur une plaque poreuse il s'effleurit lentement, et donne une poudre couleur d'oxyde violet de chrome. Chauffé, il fond à 55°. Si on élève la température, il y a départ d'eau et d'acide iodhydrique, et il reste un iodure tellurique TeI^4 qui conserve la forme des cristaux de l'iodhydrate qui lui a donné naissance. Quand on chauffe cet iodure, il perd de l'iode et donne de l'acide tellureux.

On obtient de la même manière un bromhydrate de bromure tellurique qui fond à l'abri de l'air à la température de 20°. Exposé à l'air humide, ce corps, que l'on obtient à l'état de cristaux en fines aiguilles prismatiques rouges, absorbe l'humidité et tombe en déliquescence. Ce bromhydrate répond à la formule $TeBr^4HBr8H^2O$, il perd facilement de l'acide bromhydrique, de telle sorte que les analyses donnent toujours une quantité de brome trop faible.

— Analyse des bronzes et laitons par voie électrolytique. Note de M. Hollard.

Bronze. Dosage du cuivre. — 5 grammes d'alliage sont attaqués dans un vase de Bohême par un mélange d'acide nitrique à 36° B. et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. En présence d'une aussi grande proportion d'acide sulfurique, l'étain se dissout au moins en partie. On étend à 350 centimètres cubes, et l'on chauffe à une température voisine de l'ébullition, jusqu'à ce que la partie insoluble, qui contient l'étain, se soit bien rassemblée au fond du vase. On obtient ainsi une liqueur parfaitement claire, dans laquelle on peut plonger, sans la troubler, le cône ou la spirale de platine

Dosage de l'etain. — Le liquide exempt de cuivre est évapore au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et l'on précipite l'étain par H^2S. Le sulfure d'étain est lavé, puis dissous dans le sulfure jaune d'ammonium, on évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par 9 grammes de chlorate de potasse en dissolution dans l'eau et un excès d'HCl. On évapore de nouveau à sec, et l'on reprend par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On filtre la solution, et l'on ajoute 30 grammes d'oxalate d'ammonium pur. On soumet à l'électrolyse après avoir chauffé à 90° ; le courant employé est de 0,7 ampère.

Dosage électrolytique du zinc. — La liqueur exempte de cuivre et d'étain est débarrassée par la chaleur de l'hydrogène sulfuré dissous, puis, évaporée à sec au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par l'eau le sulfate de zinc formé, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute 95 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque à 1/10, 9 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, de l'ammoniaque pour neutraliser (soit 13 gr. 8 d'acétate d'ammonium sec), enfin 3 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On soumet la solution à l'action d'un courant électrique de 0,6 ampère pendant 12 heures

Si le bronze contenait du fer, ce dernier serait entraîné par le zinc, au moins en partie. Il suffit de retrancher son poids obtenu par dosage au permanganate de celui du zinc.

Le plomb se dose par électrolyse en solution nitrique sur une nouvelle prise d'alliage. Dans les laitons on dose le cuivre et le zinc par électrolyse.

— Aldéhyde formique, action de la potasse. Note de M. Delepine.

L'action de la potasse sur l'aldéhyde formique dissous ne donne pas de combinaison définie, mais elle est intéressante, car elle permet d'établir que les solutions d'aldéhyde dont la teneur varie entre 1.5 et 30 % possèdent une chaleur de formation très voisine, si elles sont faites depuis un temps suffisant : vingt-quatre heures suffisent.

Le fait a besoin de confirmation, car on admet que les solutions concentrées contiennent non l'aldéhyde simple, mais des polymères solubles, et cela d'après des expériences cryoscopiques. De plus, la dilution d'une solution concentrée d'aldéhyde formique présente ce phénomène singulier : dégagement instantané de chaleur suivi d'un refroidissement lent ; la chute de température atteint à l'origine 10, 20 et 30 fois la valeur d'un refroidissement normal, et s'atténue graduellement tout en étant fort longtemps plus grande. Le premier phénomène peut être mesuré ; du moins, on peut lire un maximum :

mais il est probable que déjà les causes de refroidissement ont pu agir en sens inverse. Il résulte donc des données calorimétriques qu'une dissolution concentrée d'aldéhyde perd momentanément de l'énergie et d'autant plus que la dilution est plus forte; elle en récupère ensuite, mais la longue durée d'attente de l'équilibre ne permet pas de suivre le phénomène entier au calorimètre.

Si au contraire on ajoute de l'aldéhyde formique concentré ou dilué à une solution de potasse, il se produit des élévations instantanées de température sans action secondaire ultérieure. Les données calorimétriques montrent que la chaleur dégagée diminue au fur et à mesure de la dilution, et qu'un excès de potasse l'augmente, l'aldéhyde agissant ici plus énergiquement que la potasse De plus l'énergie des solutions alcalines n'a pas changé si on la mesure quelque temps après la dilution Cependant ces solutions ne sont pourtant pas en équilibre définitif, car l'aldéhyde se transforme en formiate et alcool, réaction fortement exothermique. Toutefois, l'influence de cette réaction peut être négligée pendant les quelques minutes nécessaires pour attendre l'équilibre dû à la réaction de l'aldéhyde sur la potasse.

— Destruction des matières organiques en Toxicologie. Note de M. Villiers.

Dans un ballon traversé par un tube à entonnoir qui se prolonge jusque près du foud, et par un tube aboutissant dans un vase contenant de l'eau, on introduit les matières avec de l'acide chlorhydrique pur étendu de deux ou trois volumes d'eau. Dans certains cas, on peut faire usage d'acide chlorhydrique moins étendu, mais cette concentration suffit généralement On ajoute par le tube à entonnoir quelques gouttes d'une dissolution d'un sel de manganèse, et un peu d'acide azotique que l'on remplace ensuite par petites portions, à mesure qu'il est détruit par l'oxydation des matières. On chauffe le mélange à une température modérée que l'on règle d'après la vitesse du dégagement gazeux. Il est bon de mettre dans le ballon quelques débris de charbon de cornue.

— Sur l'acide cafétannique. Note de MM. Cazeneuve et Haddon.

L'acide cafétannique préparé par la méthode de Hlasiwetz et traité par une solution de phénylhydrazine, donne une osazone en aiguilles jaunes fusibles à 180°. Cette osazone permet, d'après son analyse, de considérer l'acide cafétannique comme un diglucoside de l'acide caféïque Ce dernier étant un acide diphénolique, et l'acide cafétannique conservant la fonction acide, ce dernier est donc un diéther résultant de l'éthérification des deux fonctions phénoliques. Le sucre contenu dans la molécule de l'acide cafétannique n'est pas de la mannitane comme on l'a admis jusqu'à présent, mais bien un sucre nouveau.

— La coléoptérine, un pigment rouge dans les élytres de quelques coléoptères. Note de M. Griffiths.

La coléoptérine qui a pour formule $C^7H^5AzO^4$, a été isolée des élytres de certains coléoptères au moyen de l'alcool bouillant ou de l'éther. C'est une substance rouge amorphe.

— Sur la casse des vins ; interprétation nouvelle basée sur le rôle du fer. Note de M. Lagatu.

La casse des vins serait due à ce que ces derniers contiennent un excès de fer ferreux qui, à l'air, se transforme en fer ferrique avec ou sans le secours d'une oxydase. Sous la modification ferrique le métal est précipité et entraîne le tannin et la matière colorante.

— Sur les capsules surrénales, les reins, le tissu lymphoïde des poissons lophobranches. Note de M. Huet.

— Sur un copépode nouveau (Sarlcopsis, Alceni, nova species, parasite du Polycirrus auantiacus-Grube). Note de M. Brumpt.

— Action des sels minéraux sur le développement et la structure de quelques graminées. Note de M. Dassonville.

— Sur la propagation du *Pseudocommis vitis*. Note de M. Roze.

— Sur la découverte de nouveaux gisements de mammifères fossiles dans l'île de Corse. Note de M. Ch. Depéret.

— Sur quelques localisations de la morphine dans l'organisme. Note de MM. Antheaume et Mouneyrat.

C'est surtout dans le foie que la morphine, a été retrouvée, ensuite en moindre proportion dans le cerveau et les reins. La recherche de cet alcaloïde a été faite chez un morphinomane qui, depuis quatorze jours, ne prenait plus de morphine et était mort subitement sans que rien ne pût faire prévoir te décès.

— Nouvelles expériences sur l'irritation des nerfs par des rayons électriques. Note de M. Danlewsky.

— Le mouvement oscillatoire diurne de l'atmosphère. Note de M. Dechverens.

— Sur la trombe du 18 juin 1897, à Asnières, et les phénomènes orageux observés le même jour. Note de M. J. Jaubert.

— Sur la trombe du 18 juin 1897. Note de M. Teisserenc de Bort.

— La section de minéralogie présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante dans cette section par suite du décès de M. Des Cloizeaux.

En première ligne, M. de Lapparent ; en seconde ligne, M. Barrois ; en troisième ligne, MM. Douvillé, Lacroix, Munier-Chalmas.

Séance du 28 juin. - M. Le Président annonce la mort de M. Schützenberger, membre de la section de chimie.

— Sur l'intégration de l'équation $u \Delta = F(x,y,z)$. Note de M. Picard.

— Sur les fonctions uniformes quadruplement périodiques de deux variables. Note de M. Picard.

— Parties tournantes des composantes transversales de la vitesse dans une écoulement permanent graduellement varié. Note de M. Boussinesq.

M. de Lapparent est nommé membre de la section de minéralogie en remplacement de M. des Cloizeaux par 48 voix contre 5 attribuées à M. Barrois, 2 à M. Munier Chalmas et 1 à M. Lacroix.

— Sur le psoriasis ; ses rapports avec la syphilis. Note de M. Bouffé.

— M. Ch. Chardin adresse une note relative à un traitement, par l'ozone du cancer et de plusieurs maladies infectieuses.

— M. Bourcoud adresse diverses observations « sur les causes de la différence du timbre dans les cordes harmoniques. »

— Observations du soleil, faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner) pendant le premier trimestre de 1897. Note de M. Guillaume

— Sur les lignes géodésiques des surfaces à courbures opposées. Note de M. Hadamard.

— Sur l'énumération des groupes primitifs dont le degré est inférieur à 17. Note de M. Miller.

— Sur la détermination des intégrales de certaines équations aux dérivées partielles non linéaires par leurs valeurs sur une surface fermée. Note de M. Le Roy.

— Sur les déformations permanentes des métaux. Note de M. Faurie.

— Influence de l'intensité sur la hauteur du son Note de M. A. Broca.

— Recherches sur les aciers au nickel, propriétés magnétiques, déformations permanentes. Note de M. Guillaume.

Les aciers au nickel peuvent se diviser en deux classes, les uns irréversibles et les autres réversibles. La première catégorie comprend les alliages contenant 0 à 25 °/₀ de nickel environ (peut-être jusqu'à Fe^3Ni), tandis que les alliages à teneur plus élevée, appartiennent à l'autre classe Toutefois, les alliages dont la teneur est peu supérieure à 25 °/₀ présentent des propriétés irréversibles à un très faible degré.

Les alliages irréversibles qui, à un de leurs états, sont très fortement magnétiques, perdent leur susceptibilité graduellement entre le rouge sombre et le rouge cerise, et la reprennent graduellement ainsi à une température d'autant plus basse qu'ils contiennent plus de nickel. Pour les alliages voisins de 25 °/₀, cette température est inférieure à 0°. Dans cette transformation, toutes les propriétés des alliages changent d'une quantité importante.

Les alliages de la deuxième catégorie perdent leur magnétisme graduellement lorsqu'on les chauffe et le reprennent dans la même mesure, lorsqu'on les ramène aux premières températures A température ascendante, la force d'arrachement, d'abord sensiblement constante, commence à diminuer à partir d'un point, puis tombe rapidement jusqu'à un autre point après lequel le métal est faiblement magnétique.

La région de transformation s'élève en même temps que la teneur en nickel. Pour des teneurs très peu supérieures à 25 °/₀, l'alliage n'est magnétique qu'à des températures inférieures à 0°. A 40 °/₀ de nickel, le métal n'est plus magnétique à partir de 320° environ. Les alliages de la première classe se contractent par le recuit; ceux de la deuxième, au contraire, éprouvent des variations dont tous les caractères rappellent les changements bien connus du zéro du thermomètre. Les lois des variations qu'éprouvent les aciers au nickel montrent qu'on ne peut employer, même les moins dilatables, pour la confection des instruments de mesure, qu'après avoir subi un recuit d'une centaine d'heures.

— Sur les sulfoantimonites d'argent. Note de M. Pouget.

L'action de l'azotate d'argent sur le sulfoantimonite normal SbS^3K^3 donne, selon que l'on opère en solution étendue ou concentrée, deux corps bien définis, SbS^3Ag^3 et SbS^3Ag^2K, le premier pouvant se présenter soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallisé.

— Du rôle du manganèse dans certaines oxydations. Note de M. Livache.

— La couleur de la phosphorescence du sulfure de strontium Note de M. J. Rodriguez Mourelo.

Le sulfure de strontium présente toujours une phosphorescence d'un vert plus ou moins pur et intense, et cette propriété paraît étroitement liée aux procédés d'obtention et aux substances qui altèrent la pureté des corps employés.

— Observations sur les volumes moléculaires à 0° de divers hydrates de carbone cristallisés. Note de M. Pionchon.

— Trioxyméthylène et paraformaldéhyde. Note de M. Delépine.

Les conclusions que l'on peut tirer des données thermochimiques sont les suivantes :

L'union de l'aldéhyde formique avec l'eau n'est pas un simple phénomène de dissolution ; il se forme des hydrates (on peut en isoler par le froid du chlorure de méthyle, traversé par un courant d'aldéhyde). La chaleur ne chasse pas le gaz de sa dissolution en raison de la grande chaleur de dissolution de ce gaz, soit 15 calories pour CHO. La distillation de cette dissolution donne un mélange d'eau et d'aldéhyde, mais celui-ci se concentre dans le récipient en raison de la formation de paraldéhyde plus stable.

Si l'on concentre une solution, il se fait un dépôt bleu constitué par un terme de déshydratation, un premier paraformaldéhyde, si l'on veut. Ces termes condensés ne se résolvent pas instantanément par dissolution en le terme plus simple CH^2O ou $CH^2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, mais graduellement. La cryoscopie le démontre et les phénomènes thermiques qui se produisent par la dilution peuvent s'expliquer facilement en supposant l'existence simultanée de formaldéhyde simple dont la dilution dégage instantanément de la chaleur et de paraformaldéhyde dont la dilution en absorbe graduellement, l'absorption de chaleur par la dissolution du paraformladéhyde solide étant un fait expérimental

— Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine et des iodures métalliques. Note de M. Mottessier.

L'iodure de zinc en solution alcoolique donne, quand on l'additionne de deux molécules de phénylhydrazine, le composé $ZnI^2, 2 C^6H^5Az^2H^3$.) Si l'on n'emploie que la quantité théorique de phénylhydrazine, c'est le composé $ZnI^2, 5 (C^6H^5Az^2H^3)$. Ces corps sont cristallisés, solubles dans l'eau, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

On obtient un composé $CdI^2\ 2(C^6H^5Az^2H^3)$, analogue au précédent en employant l'iodure de cadmium. Avec l'iodure manganeux, il y a aussi formation d'une combinaison semblable $MnI^2\ 2(C^6H^5Az^2H^3)$. Il en est de même avec l'iodure de nickel.

— Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques homologues de l'aniline et leurs isomères. Note de M. Tombeck.

La toluidine donne, avec les chlorure, bromure et iodure de zinc, des composés répondant à la formule générale $(C^7H^9Az)^2ZnM^2$. M désignant un halogène. Les sels haloïdes de cadmium se comportent de la même façon. La xylidine donne des combinaisons semblables ainsi que la lutidine et la collidine. Tous ces dérivés sont peu solubles dans l'eau, ils perdent leur base à la température ordinaire, et plus rapidement à une température élevée.

— Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent. Note de M. Arth.

Lorsqu'on fait réagir l'azotate d'argent sur l'acétylène, on obtient les deux composés C^2Ag^2 et $C^2Ag^2AgAzO^3$. Le premier se forme toujours en solution ammoniacale avec un excès d'acétylène, et le second en solution aqueuse, mais il n'est pur que si cette solution est suffisamment concentrée. Dans les solutions étendues, il se produit un mélange de C^2Ag^2 et $C^2Ag^2AgAzO^3$; la proportion du premier croît avec la dilution.

— Sur la régénération tétramérique du torse des Phasmides. Note de M. Ed. Bordage.

— Le *N'djembo*, liane à caoutchouc du Fernan-Vaz. Note de M. Jumelle.

Une grande partie des caoutchoucs envoyés de la côte occidentale d'Afrique sont produits par de nombreuses espèces de lianes du genre *Landolphia* de la famille des Apocynées. Parmi ces lianes est le N'djembo qui, en idiome n'commi, signifie petit singe. C'est une espèce nouvelle que l'auteur dénomme Landolphia Foreti.

— Nouvelle bouillie contre le mildiou et le blackrot. Note de M. G. Lavergne.

Voici la formule de cette bouillie qui adhère très bien aux feuilles de vigne : Sulfate de cuivre 500 grammes et savon vert ou noir, 1000 grammes, eau 100 litres.

— Observation sur une météorite française dont la chute, survenue à Clohars, en 1822, est restée inaperçue Note de M. Stanislas Meunier.

— Les nerfs du cœur et la glande thyroïde. Note de M de Cyon.

— Recherches sur les ostioles des muqueuses. Note de M. Anderer.

— Effets d'une grêle. Note de M. Forel.

— M. Lheureux adresse une note relative au mouvement d'une circonférence qui roule sur un plan.

Séance du 5 juillet. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Hatt, dans la section de Géographie et Navigation en remplacement de feu M. d'Abbadie.

— Même ampliation est envoyée pour l'élection de M. de Lapparent dans la section de minéralogie, en remplacement de feu M. Des Cloizeaux.

— Distribution des vitesses dans les écoulements graduellement variés, et équation des mouvements aux degrés d'approximation supérieurs. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur l'explosion du manomètre d'un appareil à projection. Note de M. de Lacaze-Duthiers.

M. Virchow est nommé associé étranger en remplacement de M. Tchebichff, par 32 voix contre 9 attribuées à M. Stokes, 2 à M. Suess, 1 à MM. Hooker et Schiaparelli.

— M. Dupont adresse, de Rouen, une note relative à l'établissement d'une formule générale d'interpolation pour les fonctions d'un nombre quelconque de variables.

— Sur les surfaces algébriques qui admettent comme ligne asymptotique une cubique gauche. Note de M. Bioche.

— La déviation magnétique des rayons cathodiques et des rayons X. Note de M. de Metz.

— Sur les effets actino-électriques des rayons de Röntgen. Note de M. Puggenheimer.

— Sur un ampèremètre thermique à mercure. Note de M. Camichel.

— Nouvelle pompe à mercure, sans robinets ni joints mobiles. Note de M. Henriet.

— Action des chlorures et fluorures telluriques sur les hydracides correspondants. Note de M. Metzner.

Le gaz chlorhydrique en traversant une solution de chlorure tellurique dans l'acide chlorhydrique pur, refroidi à 25°, donne un composé qui cristallise en fines aiguilles jaune citron. Ce corps répond à la formule $TCl^4,HCl,5H^2O$. Il perd facilement de l'acide chlorhydrique.

L'acide fluorhydrique pur à 50 %, dissout des quantités considérables d'acide tellureux. La liqueur évaporée à consistance sirupeuse laisse déposer une masse cristallisée répondant à la formule $TeFl,3TeO^2,6H^2O$ qui est un oxyfluorure tellurique. Ce corps, chauffé dans un courant d'hydrogène, se décompose suivant l'équation :



$$2TeFl^4, 3TeO^2, 6H^2O = 3TeO^2 + 8HFl + 2H^2O.$$

Les eaux-mères qui ont abandonné le corps ci-dessus refroidies, en même temps que l'on frotte les parois de la capsule de platine qui les contient avec une spatule, se prennent en masse. Une trace de la substance ainsi formée, introduite dans une nouvelle eau-mère, donne naissance à de petits cristaux opaques et friables auxquels l'analyse attribue la formule $TeFl^4TeO^2,2H^2O$.

Si l'on fait arriver un courant de gaz fluorhydrique dans la liqueur qui a servi à préparer l'oxyfluorure de tellure, on obtient, en refroidissant à — 70°, des cristaux qui ne disparaissent pas entièrement à — 23°. Le produit ainsi obtenu est du fluorure de tellure. Quant au flurhydrate de fluorure, il ne se produira vraisemblablement qu'en maintenant à une température plus basse encore une solution de fluorure dans l'acide flurhydrique anhydre.

— Réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène. Note de M. Guichard.

La rédaction de l'oxyde MoO^3 au-dessous de 470° est continue ; elle conduit directement à l'oxyde MoO^2 sans s'arrêter à des oxydes tels que Mo^2O^5 et MO^5O^{12} ; ces oxydes intermédiaires ne s'obtiennent pas par l'hydrogène.

— Sur les manganimolybdates. Note de M. Péchard.

Le peroxyde de manganèse hydraté se dissout à l'ébullition dans une dissolution de molybdate acide d'ammoniaque. La liqueur ainsi obtenue est rouge rubis, et laisse déposer après filtration des cristaux rouges formés par le sel ammoniacal d'un acide complexe, résultant de l'union de l'acide molybdique et de l'acide manganeux. On peut préparer de même les manganimolybdates alcalins. Ces sels sont

rouges, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et bien cristallisés. Leur dissolution est acide au tournesol. En décomposant par l'acide sulfurique titré le manganimolybdate de baryum, on obtient un corps cristallisable soluble dans l'eau, que l'on peut considérer comme l'acide manganimolybdique. $MnO^2,12MoO^3,10H^2O$.

— Sur la vératrylène-diamine. Note de M. Moureu.

En nitrant à 0° le vératrol par l'acide nitrique concentré, on obtient un dérivé dinitré, dont les deux groupes AzO^3 sont en ortho. En effet, ce composé, réduit par l'étain en solution chlorhydrique, donne le sel double d'une base diamine, la vératrylène diamine. Cette dernière fond à 131-132°, elle est très soluble dans l'eau pure, dans l'éther, très bien dans l'alcool et le chloroforme, moins dans le benzène et le toluène. Traitée par la phénanthrènequinone en solution acétique bouillante, elle donne une vératrylphénanthrazine en fines aiguilles fusibles à 255° Le rendement est quantitatif. Avec l'acide acétique, la même diamine donne une amidine et non un dérivé acétyle. Cette amidine fond à 170°. Quand on fait réagir la benzylaldéhyde sur la vératrylène diamine, on obtient la vératrylbenzaldéhydine qui cristallise en fines aiguilles blanches fusibles à 134-135°. Les trois réactions ci-dessus qui caractérisent les orthodiamines, démontrent que la vératrylène diamine a ses deux groupes AzH^2 en ortho. Ce qu'il y a de remarquable ici, c'est que cette nouvelle diamine, et par suite le dérivé dinitré qui lui a donné naissance, s'éloignent des autres composés de même nature tels que le dinitro gaiacol et l'éther diacétique de la pyrocatéchine dinitrée, qui ne sont pas des dérivés ortho.

— Sur l'acide paraxylylacétique ou diméthyl-1-4 phénéthyloïque-2$(CH^3)^2C^6H^3CH^2CO^2H$. Note de M. Guerbet.

L'acide campholique chauffé avec du brome sec perd de l'hydrogène et donne un acide de formule $C^{10}H^{12}O^2$ différent de tous les acides connus ayant la même formule. Le rendement obtenu ayant été trop faible, on n'a pu préparer les dérivés de cet acide. Aussi a-t-on préparé l'acide paraxylylacétique encore inconnu pour voir s'il était identique avec celui provenant de l'acide campholique. Ces deux nouveaux corps diffèrent par leurs propriétés

L'acide paraxylylacétique a été préparé au moyen de son amide que l'on obtient par la méthode de Willgerodt, consistant à faire réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acétone correspondante, soit ici la méthylparaxylylacétone, qui prend naissance par l'action du chlorure d'acétyle sur le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium. L'acide paraxylylacétique est cristallisé en aiguilles prismatiques fusibles à 128°. Traité par le permanganate de potassium, il donne l'acide trimésique asymétrique. L'auteur décrit un certain nombre de sels, les éthers méthylique et éthylique. Le premier est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 253°-254°, le second bout à 261°5.

— Action du tannin et de l'acide gallique sur les bases quinoléiques. Note de M. Œchsner de Coninck.

Les bases quinoléiques se comportent vis-à-vis du tannin et de l'acide gallique sous diverses conditions non seulement comme les bases pyridiques, mais, ce qui est plus intéressant, comme les hydrures pyridiques et un grand nombre d'alcaloïdes volatils.

— Sur un nouvel hydrate de carbone. La Caroubine. Note de M. J. Effront.

L'albumen du caroubier contient un hydrate de carbone ne se colorant pas par l'iode et présentant quelques propriétés de la gélose (δ-galactose), mais il s'en différencie par les produits que l'on obtient, soit par les acides, soit par les diastases. On isole la caroubine en laissant tremper les graines pendant cinq ou six jours dans l'eau et renouvelant le liquide trois ou quatre fois par jour. Les graines absorbent trois fois leur poids d'eau. En soumettant l'albumen à l'action de l'eau chaude au bain-marie, on obtient une gelée transparente que l'on peut filtrer sur un filtre de soie; il est bon d'employer une quantité suffisante d'eau pour obtenir un sirop épais, mais non gélatineux On laisse refroidir et ajoute deux volumes d'alcool ou d'eau de baryte. Le précipité alcoolique est repris par l'eau et précipité à nouveau par l'alcool. La caroubine ainsi obtenue forme une gelée visqueuse avec l'eau ou la soude.

L'acide chlorhydrique froid la dissout sans donner un liquide réduisant la liqueur de Féhling. Traitée par l'acide nitrique par la méthode de Kent, elle ne donne que des traces d'acide mucique. A chaud, elle produit de l'acide lévulique. Avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, elle ne fournit que des traces de furfurol. Soumise à l'action des acides minéraux dilués, elle se transforme en une matière fermentescible dextiogyre réduisant la liqueur cupro-potassique.

— Sur les fermentations en milieux composés de particules solides. Note de M. Schlœsing fils.

— La pomme de terre alimentaire. Note de MM. Coudon et Bussard.

Il résulte de cette note que s'il veut produire des variétés industrielles de pommes de terre, le cultivateur choisira les tubercules à zone corticale (zone externe) très développée; il s'adressera, au contraire, aux tubercules à moelle abondante s'il veut obtenir des pommes de terre de valeur élevée pour la table.

— Recherches sur l'homologie des os de l'épaule chez les batraciens et les sauriens. Note de M. Perrin.

— Sur la signification morphologique des dents de la charnière chez les Lamellibranches. Note de M. F. Bernard.

— La régénération du micronucléus chez quelques infusoires. Note de M. Le Dantec.

— Évolution des grégarines cœlomiques du grillon domestique. Note de M. Cuénot.

— Sur la morphologie de la larve composée d'une synascidie (*Diplosomoïdes Lacazii*-Giard). Note de M. Caullery.

— Sur les noyaux hypodermiques des anguillulides. Note de M. J. Chatin.

— La cause efficiente de la maladie de la pomme de terre appelée la *Frisolée*. Note de M. Roze.

— Sur un gisement de syénite dans le massif du mont Genèvre (Hautes-Alpes). Note de M. Kilian.

— Observations au sujet de la note de M. Kilian par M. Lévy.

— Expériences faites avec un aérophane mû par la vapeur. Note de MM. Tatin et Richet.

— Sur certaines perturbations dans le niveau de la mer observées dans la baie du Bruse. Note de M. Barthe de Sandfort.

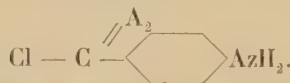
— M. Merlateau adresse un projet d'appareil indiquant la vitesse des navires et celle des courants.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 9 juin 1897

M. le secrétaire présente un travail de M. Prud'homme traitant de nouveaux modes de transformation des paranitrodiaminotriphénylméthanes en fuchsines ou en bases de fuchsines correspondantes. A la suite de recherches sur les produits de réduction des paranitrodiaminotriphénylméthanes, l'auteur conclut à la confirmation de la formule attribuée par M. Rosenstiehl aux fuchsines, qui est la suivante :



M. Nœlting soumet, au nom de M. Kopp, une série d'épreuves radiographiques faites par Ogier, directeur du laboratoire de toxicologie à Paris. A côté de photographies anatomiques, d'une netteté irréprochable, l'auteur présente une nouvelle application pratique des rayons X, qui permettent de déceler, par la photographie, la présence des corps qui se trouvent dans des engins explosibles.

COMITÉ DE CHIMIE

Sur la réduction des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite (1).

Par **M. Maurice Prud'homme.**

Quand on traite à chaud les solutions des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite par la poudre de zinc, en présence d'un acide, elles se réduisent complètement. Débarrassées par filtration de l'excès de zinc, elles sont incolores et restent telles, même par une exposition prolongée au contact de l'air. Elles renferment alors les leucobases correspondantes, c'est-à-dire des triphénylméthanes tri ou diamidés.

Si la réduction est effectuée *à froid et très rapidement*, la solution incolore versée sur le filtre passe déjà légèrement colorée. Une ébullition de quelques instants détermine une coloration très notable, dont l'intensité peut aller jusqu'à la moitié de celle de la solution primitive avant la réduction. Les essais par teinture accusent environ 30 °/₀ de matière colorante régénérée.

Au contact de l'air, il faut un certain nombre d'heures pour arriver au même résultat. Encore l'intensité de la nuance semble-t-elle généralement inférieure à celle que produit l'ébullition. A égalité de température, dans le vide ou à l'abri de l'air, la recoloration n'a pas lieu aussi facilement.

Le phénomène de la recoloration est donc dû à une réoxydation ou à un départ d'hydrogène, et l'interprétation la plus simple est la suivante. L'hydrogène naissant réduit profondément à l'état de leucobase une partie de la matière colorante ; mais sur une autre partie du colorant, deux atomes d'hydrogène doivent se fixer à chacun des groupements AzH^2, pour donner des composés incolores, analogues aux sels acides de M. Rosensthiehl. Pour la parafuchsine, par exemple, le colorant, la leucobase et le nouveau leucodérivé répondront aux formules :



$$Cl - C \equiv (C^6H^4AzH^2)^3,\ H - C \equiv (C^6H^4AzH^2)^3,\ Cl - C \equiv (C^6H^4AzH^4)^3.$$

Les matières colorantes basiques, n'appartenant pas à la classe des dérivés du triphénylméthane du type de la fuchsine ou du vert malachite, se comportent tout autrement. Les solutions acides de safranine, de bleu méthylène et de rhodamine, par exemple, traitées à froid par la poudre de zinc, jusqu'à décoloration, se recolorent déjà pendant la filtration, et finalement, après un intervalle de temps plus ou moins long, *reprennent intégralement leur coloration primitive*. C'est la safranine qui se réoxyde le plus vite, en quelques heures. Le bleu méthylène demande environ vingt-quatre heures et la rhodamine trois à quatre jours.

Si la réduction est faite à l'ébullition, la recoloration de la solution bouillante filtrée est bien plus rapide : pour la safranine et le bleu méthylène, elle n'exige que le temps nécessaire au refroidissement de la liqueur. Le résultat définitif est toujours le même et se traduit par la récupération de la coloration primitive.

Les matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite, ainsi que leurs dérivés sulfonés, peuvent donc être différenciées des autres colorants par les caractères suivants :

1° Par une réduction ménagée, elles donnent un leucodérivé, se recolorant à l'air, mais sans pouvoir atteindre à l'intensité de la coloration primitive ;

2° Par une réduction plus avancée, elles se transforment en leucobases, qui ne se recolorent pas sensiblement à l'air, mais bien sous l'action du bioxyde de plomb.

La réaction colorée, qui fait l'objet de cette note, a été vérifiée sur la fuchsine, les violets méthylés et éthylés, le vert malachite et leurs dérivés sulfonés. Dans les deux séries, c'est le vert qui s'y prête le mieux. Elle donne une mesure de la facilité relative de réduction des divers colorants : les dérivés sulfonés semblent plus aisément réductibles à l'état de leucobases, et pour certains bleu patenté, cyanol, il est presque impossible de constater nettement le phénomène de la recoloration.

Pratiquement, on emploiera des solutions de matière colorante variant de 1/2000 au 1/5000, suivant l'intensité, et renfermant environ 5 °/₀ d'acide acétique. Pour 200 grammes de cette solution, on em-

(1) *Bulletin Société industrielle de Mulhouse*, mai-juin 1897 (p. 275).

ploiera 1 à 2 grammes de poudre de zinc, et on agitera vivement la fiole contenant le mélange, jusqu'à ce qu'il paraisse presque décoloré : à ce moment on jettera sur filtre.

Il est avantageux d'opérer en présence de glace, la combinaison hydrogénée paraissant d'autant plus stable, que la température est plus basse. Au lieu d'acide acétique, on pourrait se servir d'acides sulfurique ou chlorhydrique, mais un excès d'acide minéral décolorant les fuchsines, il est préférable, pour la bonne conduite de l'expérience d'avoir recours à l'acide acétique.

Sur l'application des dissolvants organiques en impression.

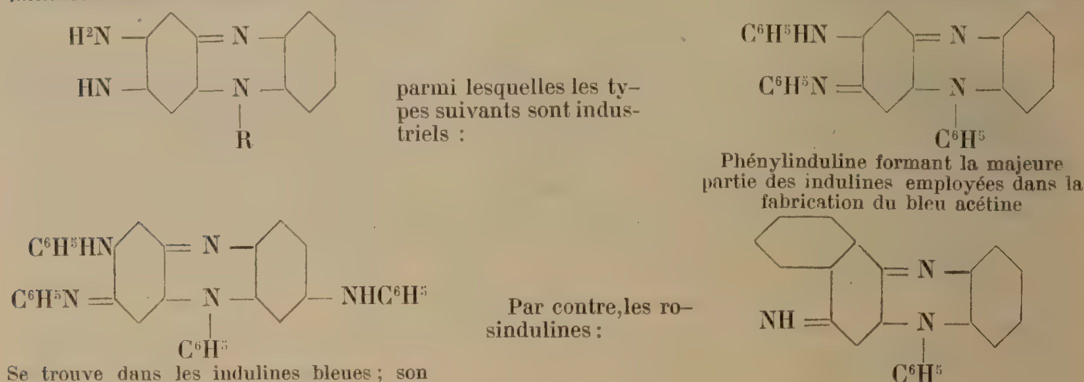
Par **M. Ch. Gassmann.**

Beaucoup de matières colorantes sont trop peu solubles pour pouvoir être fixées sur tissu par la seule action de l'eau et de la température pendant le vaporisage. Tel est le cas des indulines. Celles de la série benzénique sont des corps basiques variant du bleu-violet au bleu-vert.

Fixées sur tissu d'après certaines méthodes, elles possèdent, tant comme nuance que comme solidarité à la lumière, des qualités assez précieuses pour mériter l'étude approfondie de leur fixation. Limitée comme on l'était il y a quelques années, à des dissolvants tels que l'alcool, la glycérine et l'acide acétique, la dissolution des indulines ne pouvait être atteinte qu'incomplètement, ou d'une façon qui rendait les solutions impropres aux usages courants de la fabrication.

Avant d'exposer les essais tentés pour atteindre le but cherché, je ne crois pas inutile de rappeler les notions actuelles que l'on possède sur la constitution des indulines.

D'après les récentes recherches de Jaubert (1) et de Fischer et Hepp (2), les indulines seraient des anilidosafranines dérivant :



parmi lesquelles les types suivants sont industriels :

Phénylinduline formant la majeure partie des indulines employées dans la fabrication du bleu acétine

Se trouve dans les indulines bleues ; son dérivé anilidé constitue l'induline bleue verdâtre de Witt.

Par contre, les rosindulines :

dérivent de l'aposafranine.

Un progrès sensible dans la fixation de ces matières colorantes fut réalisé par l'application des propriétés dissolvantes de l'acide lévulique (D. R. P. 24515 *Farbwerke, Hœchst*) qui permet l'obtention de pâtes et d'indulines violacées tenant jusqu'à 20 à 25 °/₀ de colorant. Malheureusement, l'acide lévulique donne, au cours de sa fabrication d'assez mauvais rendements et atteint, par ce fait, un prix de revient élevé. Quant aux pâtes, on les obtient généralement en chauffant les composants au bain-marie en ayant soin de bien agiter pendant toute la durée de l'opération (L'application de ces pâtes en impression sur coton, se fait avec addition de tannin, on épaissit à l'amidon blanc, on vaporise 3/4 d'heure, et on fixe ensuite en bain d'émétique).

Peu de temps après l'apparition du brevet, la *Badische-Anilin-und Sodafabrik* brevetait l'emploi des acétines glycériques et des chlorhydroacétines comme dissolvants en impression (D. R. P. 37064) ; ce procédé fournit le bleu acétine R.

Parmi les dissolvants employés, on peut encore citer l'acide éthyltartrique, plus ou moins délaissé aujourd'hui.

La glycérine elle-même est un bon dissolvant, toutefois son hygroscopicité limite son emploi en impression, en raison des coulages auxquels elle donne lieu, surtout sur coton, lorsqu'on l'emploie dans des proportions aussi considérables que l'exige la mise en solution des indulines.

Pensant que les éthers acétiques de la glycérine ne sont pas seuls à jouir de propriétés dissolvantes, j'ai préparé une série d'éthers homologues, afin de juger de l'effet du groupe acide introduit dans le radical glycérique sur le pouvoir dissolvant.

Le premier terme de ces éthers est la formylglycérine (3) qu'on obtient soit pure ou en mélange, soit par l'action de l'acide formique sur la glycérine, soit en substituant à cet acide l'acide oxalique (à la température de 130° — 150°), qui se dédouble, comme on le sait, en acide formique et carbonique ; la réaction est terminée, lorsque tout dégagement gazeux (CO^2) a cessé. Chose curieuse : qu'on emploie la

(1) Jaubert. — *Ber* XXVIII, 270, 508, 528.
(2) Fischer et Hepp. — *Ber*. XXIX, 361 ; *Ber*. XXVIII, 2283.
(3) Un pli cacheté déposé le 26 juin 1886 par les fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, et ouvert le 24 juin 1896, confirme ces données. Voir à ce sujet le travail de l'auteur. *Moniteur scientifique*, 1896 (mai) p. 347-350.

mono —, la di — ou la triformine, les pâtes d'indulines tournent, dans l'espace de peu de temps du bleu-violet au bleu, au bleu-verdâtre et finalement au bleu gris, en devenant plus fluides. Les essais d'impression fournissent des nuances grises (au tannin sur coton), plus ou moins bleutees, selon la couleur de la pâte.

Lorsque, par une ébullition de vingt-quatre à quarante-huit heures avec l'acide acétique glacial, on essaye d'acétyler la monoformine glycérique, il se forme un liquide très dense (comme la formine), que dissout parfaitement bien les indulines ; on constate toutefois dans le produit de réaction, à côté d'un éther paraissant mixte, la présence des di — et des triacétines glycériques ; il y a donc eu saponification partielle et intermédiaire de la formine suivie d'acétylation ultérieure du glycéride formé. Le produit de réaction contient de l'acide formique, d'autre part, l'acétylation est accompagnée d'un dégagement gazeux (CO^2 ?).

Malgré la présence d'acide formique, ce dissolvant ménage assez bien la couleur des pâtes d'indulines violettes dont il dissout à 100° environ 25 %.

Le peu de stabilité des pâtes obtenues avec les formines, tient sans doute à la présence du groupe formique O — C — H qui peut fonctionner d'une part comme réducteur (comme l'acide formique lui-même), d'autre part, peut se condenser avec le radical mésophénylé ou avec l'anilido de l'induline comme les aldéhydes avec les amines tertiaires et secondaires. Selon toute apparence, l'action caractéristique de la formine se manifeste encore au vaporisage, attendu que plus on fait durer cette opération, plus la nuance obtenue est claire.

Remarquons aussi ici l'action réductrice de l'acide sulfureux sur le bleu acétine. Lors de sa fixation, on observe un grisaillement de la nuance.

L'introduction d'un groupe aldéhydique acide dans la glycérine donnant un mauvais résultat, il était indiqué d'étudier l'effet que produirait le corps obtenu en introduisant dans le résidu un radical aldéhydiqué, conditions qui se trouvent réalisées dans les acétals glycériques.

On les obtient en chauffant, en vase clos au bain-marie, les quantités équimoléculaires de glycérine et d'aldhéhyde acétique, le mieux en présence d'acide chlorhydrique et distillant ensuite l'excès d'aldéhyde à 100°. Le liquide très dense forme l'acétal glycérique ou un mélange de divers composés, est soluble dans l'eau. Les indulines violacées s'y dissolvent aisément, fournissant des pâtes tenant jusqu'à 25 % de colorant.

Dans son emploi, on rencontre les mêmes inconvénients qu'on avait observés lors de l'application des formines glycériques ; le changement de coloration, de même que la diminution du rendement des pâtes d'induline en impression ont lieu de la même façon que dans le cas de la formine ; en même temps, la consistance de la pâte devient plus fluide.

D'accord avec ces faits, la présence du glucose dans une pâte d'induline donne les mêmes résultats.

Ces exemples, ainsi que celui des formines glycériques, mettent en évidence l'action pernicieuse d'un groupe aldéhydique sur les propriétés dissolvantes que possèdent ces corps pour les indulines.

On peut se demander comment se comporterait un radical cétonique substitué au radical aldéhydique. Nous ne nous arrêterons pas aux cétones simples, telles que l'acétone, l'acétophénone et la benzophénone, mais sachant que l'acide lévulique caractérisé par un groupe cétonique, ne dénature pas les indulines, l'essai des lévulylglycérides se trouvait tout indiqué, une question de prix de revient désigne l'éther monolévulique seul comme pouvant offrir de l'intérêt. Le lévulylglycéride s'obtient aisément (D. R. P. 83060), en chauffant à 160° pendant environ vingt-quatre heures, 116 parties d'acide lévulique avec 80 parties de glycérine ; c'est un liquide jaunâtre qui ne distille pas sans décomposition, son pouvoir dissolvant est supérieur à celui de l'acétine glycérique.

L'application de ce dissolvant en impression sur coton ne donne pas de coulage au vaporisage et la fixation des couleurs se fait également et complètement.

En acétylant ce produit par une ébullition prolongée avec l'acide acétique glacial et en distillant l'excès de cet acide, on obtient un produit plus fluide, dissolvant les indulines, quoique moins bien. Appliquée en impression, cette acétyllévulylglylcéride donne les mêmes résultats que son congénère monacétylé.

L'acide tartrique peut fournir une série de tartrylglycérines, dont une seule présente de l'intérêt : c'est celle qu'on obtient en chauffant en vase ouvert à 160° pendant vingt-quatre heures, 300 parties d'acide tartrique avec 400 parties de glycérine (1). Le liquide (2) demi solide qui en résulte, dissout à 130-140° de fortes proportions d'indulines rougeâtres, en donnant des pâtes plus ou moins solides qui se diluent aisément avec l'eau ou l'acide acétique. Ces solutions peuvent être employées comme les dissolvants déjà mentionnés et donnent en impression des résultats satisfaisants. On constate que le vaporisage ne met pas d'acide tartrique en liberté (3).

Cette tartrylglycérine, soumise à une ébullition de vingt-quatre à quarante-huit heures avec de l'acide acétique glacial, fournit un éther ou un mélange d'éthers acétyltartriques de la glycérine. La distillation de l'excès de l'acide acétique laisse comme résidu un liquide visqueux jaunâtre qui dissout aisément 25 30 % d'induline violacée. Ces pâtes, en impression, fournissent de bons résultats.

La tannylglycérine est un bon dissolvant au point de vue quantitatif ; toutefois les pâtes d'induline, faites avec ce dissolvant, ne se conservent pas longtemps ; il se forme un précipité de tannate d'induline et le rendement en impression, même en présence d'acide acétique, devient médiocre.

---

(1) D. R. P. 8386) qui a été le résultat de mes recherches sur les dissolvants ; les tannocyanines R et B en sont des applications.

(2) Il est essentiel de travailler en vase ouvert, pour permettre à l'eau de s'échapper, celle-ci s'opposant sans cela à l'éthérification.

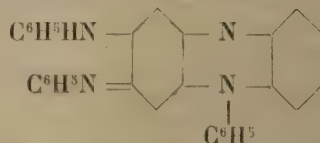
(3) En ce qui concerne les conclusions qui découlent de ce fait que les dissolvants tels que l'acétine, etc., ne sont pas dissociés au vaporisage, voir *Moniteur scientifique*, 1896, p. 350. Travail de l'auteur.

Un homologue inférieur de l'acétine, la glycolacétine, préparée par l'action du bromure d'éthylène sur un mélange d'acétate sodique anhydre et d'acide acétique à 100 %, semblait offrir de l'intérêt. Celle-ci a un pouvoir dissolvant équivalent au 3/5 environ de celui de l'acétone glycérique. La fixation de colorants insolubles dissous dans l'acétate de glycol se fait assez bien, toutefois n'offre qu'un intérêt théorique.

L'acétate de benzyle présente le même caractère quant à l'application des pâtes qu'on obtient avec ce dissolvant. Comme pour celles à base de chlorhydracétines on est obligé de les couper avec de l'acide acétique glacial avant de les épaissir. Les résultats en impression sont variables et médiocres.

Les indulines, auxquelles on peut appliquer les dissolvants dont il a été question, sont limitées dans leur nombre. On ne peut employer avec chance de succès que les indulines inférieures.

Tel est le cas de la phénylinduline, produit de la fusion de l'amidoazobenzine avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline à 120°-150°, représentée par la formule :



Citons l'application des dissolvants dans la fixation de la mauvéine, recommandée par M. Grandmongin.

Quant à la rosinduline et à la phénylrosinduline, elles donnent des pâtes à l'acétine qui tiennent au maximum 15 % de produit sec, ce qui implique un prix de revient assez élevé ; il n'y a que les roses à la rosinduline (au tannin) qui offrent quelque intérêt, vu leur solidité. La phénylrosinduline donne un rouge violacé sans vivacité, et ses solutions laissent cristalliser bien souvent le colorant basique. Le remplacement de l'acétine par les dissolvants décrits plus haut, donne bien un petit avantage quantitatif, mais qui n'a pas assez de valeur pour pouvoir lutter contre d'autres rouges.

En résumé, j'ai essayé comme dissolvants les corps suivants :

1° formylglycérides ; 2° leurs produits d'acétylation ; 3° les acétates glycériques ; 4° la monolévulylglycéride ; 5° ses dérivés acétylés ; 6° les tartrylglycérines ; 7° leurs produits d'acétylation ; 8° la glycolacétine ; 9° la tannylglycérine ; 10° l'acétate de benzyle.

Parmi ces corps, il en est quatre qui présentent de l'intérêt : ce sont le tartrylglycéride, ses produits d'acétylation, le levulylglycéride et l'acétyllévulylglycéride. Ils présentent sur l'acétine l'avantage d'un pouvoir dissolvant plus considérable. Quant à leur application, ils serviront surtout à dissoudre les indulines benzéniques rougeâtres ; l'emploi des indulines et des rosindulines est limité, ces corps étant trop peu solubles.

Les dissolutions d'induline qui ne se conservent pas sont celles faites avec les formylglycérides, leurs produits d'acétylation (quoique meilleurs), les acétates glycériques, la tannylglycérine. La glycolacétine et l'acétate benzilique ne donnent pas de rendement.

Sur les Indoïnes (1)

Par **M. L. d'Andiran**.

Historique. — En 1885 la *Leipziger Anilin Fabrik, Bayer et Kegel* prit, pour l'invention des matières colorantes, le brevet allemand suivant :

Brevet 38310 : « Procédé pour la préparation de matières colorantes bleues, etc., par la combinaison des dérivés diazoïques des safranines avec les phénols et leurs sulfoconjugués ». Brevet suivi de la demande de brevet additionnel.

« Remplacement des phénols et de leurs sulfos par les amines et leurs sulfos dans le procédé de préparation de matières colorantes dérivées des diazo-safranines ».

Les produits formés par l'action des diazo-safranines sur le phénol, ses homologues, et sur les α et β naphtols étant insolubles, ne trouvèrent pas d'emploi. Les produits formés par l'action des diazo-safranines sur les sulfo-phénols sont solubles, ainsi que ceux dérivant de la copulation des diazo-safranines avec les amines et leurs sulfos.

Aucune des couleurs mentionnées dans le brevet ci-dessus ne semblant présenter un intérêt industriel, les propriétaires de ce brevet ne tardèrent pas à le laisser tomber dans le domaine public ; et cette famille de colorants paraissait vouée à l'inattention, lorsqu'en 1891 *La Badische Anilin und Sodafabrik* prit le brevet allemand suivant :

Brevet 61692 : Procédé pour la préparation de matières colorantes, variant du violet au bleu, d'une solidité remarquable aux alcalis et à la lumière, consistant dans la transformation des matières colorantes insolubles, obtenues par la combinaison des diazo-safranines avec les α et β naphtols, en leurs sels solubles à l'eau par un traitement avec un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, tartrique, acétique ou oxalique.

En 1893, la même maison prit un brevet pour la « Transformation des bases insolubles safraninesazo-naphtols, indiquées dans le brevet 61692, en matières colorantes solubles à l'eau, par des lavages répétés jusqu'à coloration des eaux de lavage en bleu-violet intense ».

On mentionne ici l'opinion que l'insolubilité des safranines azo-naphtols est due à la présence de sels minéraux.

---

(1) *Bulletin Société Industrielle de Mulhouse*, mai-juin p. 245.

Ces matières colorantes présentant, comme on le verra plus loin, un grand intérêt, d'autres maisons ne tardèrent pas à déposer des demandes de brevets pour des procédés variant un peu quant à la forme, mais donnant au fond les mêmes produits (le brevet de la Société pour l'Industrie chimique excepté). Ce sont par ordre chronologique :

Brevet 85932 de L. Cassella et C°. « Procédé pour la préparation de couleurs azoïques solubles à l'eau par la combinaison des diazo-safranines avec le β naphtol en présence d acide organique libre ».

Brevet 83312 de la Société pour l'industrie chimique : « Procédé pour la préparation d'une matière colorante bleue-noire soluble à l'eau par la combinaison de la diazotolusafranine avec la dioxynaphtaline 2,7 en solution alcaline ».

Demande de brevet allemand N° 8403 des *Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brunning*.

« Procédé pour la préparation de couleurs azoïques facilement solubles à l eau, obtenues en combinant les diazo-safranines avec le β naphtol en présence d'acide chlorhydrique libre ».

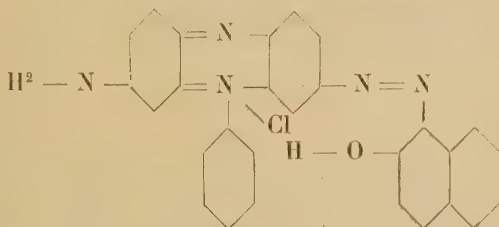
Demande du brevet allemand n° 6945 de Dahl et C° :

« Procédé pour la préparation de couleurs azoïques solubles à l'eau, dérivées des safranines, et obtenues en copulant, à molécules égales, les sels chlorhydriques, sulfuriques et nitriques, des diazo-safranines avec le β-naphtolsodium ou potassium, en évitant soit un excès d'acide, soit un excès d'alcali ».

Composition. — En diazotant les phéno et tolusafranines dans les conditions habituelles, on n'obtient qu'un diazo-dérivé. Le tétrazo-dérivé n'a été préparé par M. Nietzki qu'en traitant la safranine en solution sulfurique par l'acide nitreux. (*Berliner Ber*, 16, *p.* 464).

Toutefois MM. Fischer et Hepp disent n'avoir obtenu que des dérivés, en opérant de cette façon (*Berliner Ber.*, 29, p. 362).

Les safranines-azo-naphtols ne sont donc que des produits diazoïques répondant à la formule : RN = NR', où R représente le radical safranine, et R' le radical naphtol. Soit en formule schématique :



La question de solubilité de ces couleurs est expliquée de différentes façons.

Dans le premier brevet de la B. A. S. F. on parle de la transformation de bases insolubles en leurs sels minéraux ou organiques solubles, tandis que dans le second brevet de cette maison, il est dit qu'il faut attribuer l'insolubilité de ces bases à la présence d'impuretés minérales contenues dans la masse, et qu'en débarrassant celle-ci de ces impuretés par des lavages répétés, le produit retrouve la propriété de se dissoudre.

Dans le brevet Dahl, il est admis que le produit insoluble qui se forme dans la copulation alcaline est une combinaison de safranine-azo-naphtol avec le sodium.

Cette hypothèse ne paraît pas confirmée par l'analyse quantitative, qui ne m'a montré dans le produit insoluble que de faibles traces de sodium.

Il est plus probable que cette insolubilité est provoquée, non seulement comme il est dit dans le second brevet de B. A. S. F. par la présence de matières minérales, mais en précisant : *par un léger excès d'alcali* : effet observé fréquemment en chimie organique.

Un assez fort excès d'acide minéral précipite aussi ces couleurs de leur solution, et le précipité ainsi formé est un mélange de sels mono-et bi-acides.

Propriétés. — Ces matières colorantes, dérivant de la combinaison des safranines diazotées avec les naphtols, se trouvent dans le commerce sous le nom d'*Indoïnes*, et se vendent à l'état de pâte noirâtre ou de poudre légèrement bronzée, contenant souvent un peu de bleu méthylène servant à les animer.

Elles teignent le coton mordancé au tannin émétique, en nuances bleues-violacées imitant les tons de l'indigo, et sont d'une importance et d'un emploi croissants justifiés par leur solidité au savonnage et par une bonne résistance à la lumière.

Un échantillon de coton, teint en indoïne et savonné au bouillon pendant un quart d'heure dans 10 parties d'eau avec 15 °/₀ de savon et 15 °/₀ de soude Solvay (du poids du coton) restera encore fortement coloré, alors que toute autre couleur d'aniline teinte sur tannin aura complètement disparu de la fibre dans un tel bain.

Peut être faut-il attribuer cette solidité au fait que ces colorants tirent aussi en bain neutre sur coton non mordancé, moins bien toutefois que sur mordant tannique.

Les cotons teints en indoïne et savonnés avec du savon blanc, laissent celui-ci parfaitement pur. Les indoïnes ont donc à la fois les propriétés des basiques et des couleurs substantives et, l'on peut dire, sans en avoir les inconvénients qui sont pour les couleurs basiques : la fugacité, et pour les couleurs substantives : le dégorgeage sur les blancs.

Plombite de soude au glucose et plombite de soude ordinaire ; leur puissance comparative de mordançage (1)

Par **M. Albert Scheurer**

En 1894, M. Bonnet a fait connaître (Séance du 11 avril) au comité de chimie une recette de plombite de soude dont la teneur en oxyde était fortement augmentée par une addition de glucose.

Occupé de cette question à l'époque où l'application de l'indigo par le procédé Schlieper ouvrait la voie à une nouvelle série d'enlevages sur rouge turc, je cherchais à produire une couleur à la soude offrant la plus haute concentration possible en plomb, et destinée à être associée au bleu.

Je m'arrêtai à la formule suivante :

Soude caustique à 50° AB	51
Oyxde de plomb cristallisé	22
Sucre	27
	100

L'oxyde de plomb était obtenu en sursaturant, à chaud, la soude caustique avec de l'acétate de plomb, et en laissant cristalliser l'oxyde par refroidissement.

Ce plombite ne me donna pas un résultat en rapport avec sa concentration, et la quantité d'oxyde fixé sur le tissu ne se trouva pas supérieure, à en juger par l'intensité du chromate de plomb ultérieurement obtenu à celle que donnait la solution de l'oxyde faite à saturation dans la même quantité de soude, sans addition de sucre.

Ce fait confirmait la propriété connue des matières sucrées, d'entraver la fixation des mordants.

Après la publication de la note de M. Bonnet, j'ai repris cette question, et ce sont les résultats de cette étude que je présente aujourd'hui.

Recette de M. Bonnet.

Pb °/₀ = 9,1	N° 1 Soude caustique sèche	200	grammes
	Eau	300	—
	Glucose	50	—
	Eau	50	—
	Nitrate de plomb	200	—
	Eau tiède	450	—

Quantité minimum de soude nécessaire. — En diminuant la proportion de soude jusqu'à 34 grammes, tout en maintenant le poids total de la préparation par une addition d'eau, on atteint la limite au-dessous de laquelle la solution n'est plus parfaite.

Avantages du glucose. — Nous prenons comme point de départ la solution faite avec la proportion limite de soude, et nous la comparons au même bain, sans glucose et avec la quantité maximum de nitrate de plomb qu'on peut y dissoudre, soit :

Pb °/₀ = 5,4	N° 2 Eau	366	grammes
	Soude caustique sèche	134	—
	Nitrate de plomb	100	—
	Eau	450	—

Cette dernière solution représente, à peu de chose près, une concentration en plomb moitié moins forte que la liqueur de M. Bonnet.

Lorsqu'on mordance comparativement des échantillons dans ces deux solutions, et qu'on les teint ensuite en bichromate de potasse, on obtient deux jaunes à la même hauteur de ton.

Dans les conditions de ces expériences, la quantité de plomb dissoute à la faveur du glucose ne s'est pas fixée.

Ce résultat concorde avec celui que j'ai signalé au commencement de cette note.

Pour terminer j'ajouterai quelques observations concernant la façon dont se comportent les plombites avec et sans glucose en présence de l'acide sulfurique.

1 kilogramme de plombite de soude n° 1 (au glucose), supporte l'addition de 96 centimètres cubes d'acide sulfurique à 26° AB (= 100 grammes acide 66° + 200 eau), sans précipitation immédiate. Avec 52 centimètres cubes acide sulfurique à 26° BB, la solution froide dépose fort peu de sulfate de plomb, même au bout de quelques heures, mais elle précipite par la chaleur.

1 kilogramme de plombite n° 2, (sans glucose), précipite immédiatement à froid par l'acide sulfurique. A chaud, on peut ajouter 60 centimètres cubes d'acide sulfurique à 26° AB. La solution précipite par le refroidissement et se redissout par la chaleur.

P. S. — Une lettre de M. Bonnet m'apprend que l'avantage de son mordant de plomb au glucose réside dans sa moindre alcalinité : cette considération peut avoir son importance dans certains cas, et je crois devoir la signaler.

(1) *Bulletin Société industrielle de Mulhouse*, mai-juin p. 258.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XI[e] — II[e] PARTIE

Livraison 669 — **SEPTEMBRE** — **Année 1897**

LES APPLICATIONS DE L'ÉLECTROLYSE A LA FABRICATION DES PRODUITS INORGANIQUES

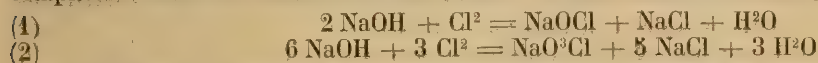
Par **M. L. Gourwitsch.**

Dans un article précédent (1) nous avons examiné les applications que l'électrolyse a trouvées dans la chimie organique. Nous avons vu qu'elles se portent sur les cas les plus différents : sur les réactions de réduction aussi bien que sur celles d'oxydation, de substitution, et sur les synthèses proprement dites. Les applications de l'électrolyse à la chimie inorganique ne sont pas aussi variées. En général, il s'agit ici de la décomposition des sels suivant le même schéma simple, et les réactions secondaires ne sont que rarement des réactions synthétiques.

Mais, si, par cette cause, l'électrolyse des matières inorganiques a donné jusqu'à présent relativement peu de résultats intéressants au point de vue purement scientifique, ses applications à la chimie inorganique industrielle sont nombreuses et importantes. Il est donc dans la nature des choses que les recherches des chimistes, qui se sont occupés de l'électrolyse inorganique, se soient portées surtout sur les questions techniques, comme la construction des appareils, des électrodes, des diaphragmes, le rendement, la séparation des produits de l'électrolyse, etc. Une grande partie de ces recherches n'ayant qu'un intérêt tout à fait spécial, nous nous bornerons à examiner les procédés qui sont déjà introduits dans l'industrie, ou qui peuvent être intéressants par les idées nouvelles qu'ils apportent. Le seul but de ce travail est d'ailleurs de résumer l'état de la question, et nous ne saurions mieux faire que de renvoyer le lecteur aux mémoires originaux déjà publiés par le *Moniteur Scientifique* et que nous indiquerons au cours de cet exposé :

La fabrication Électrolytique des Alcalis et du Chlore (2)

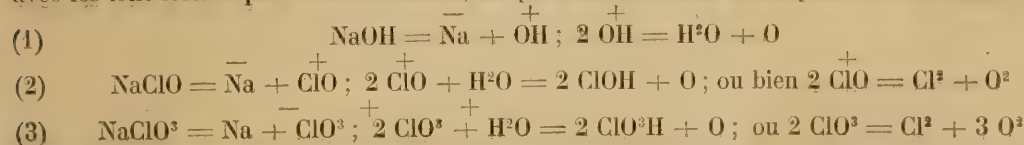
Parmi les décompositions électrolytiques des matières inorganiques, l'électrolyse des chlorures des métaux alcalins en solution aqueuse présente le phénomène le plus compliqué. En effet, à côté de la réaction principale : $NaCl = \overset{-}{Na} + \overset{+}{Cl}$; $Na + H^2O = NaOH + H$, deux autres s'accomplissent avec une intensité variable, selon les conditions de l'électrolyse :



(1) $$2\,NaOH + Cl^2 = NaOCl + NaCl + H^2O$$

(2) $$6\,NaOH + 3\,Cl^2 = NaO^3Cl + 5\,NaCl + 3\,H^2O$$

De plus, tous ces produits étant des électrolytes, une partie du courant se trouve transportée avec les ions formés par leurs molécules, ce qui donne lieu aux décompositions suivantes :



(1) $$NaOH = \overset{-}{Na} + \overset{+}{OH} ;\ 2\,\overset{+}{OH} = H^2O + O$$

(2) $$NaClO = \overset{-}{Na} + \overset{+}{ClO} ;\ 2\,\overset{+}{ClO} + H^2O = 2\,ClOH + O ;\ \text{ou bien } 2\,\overset{+}{ClO} = Cl^2 + O^2$$

(3) $$NaClO^3 = \overset{-}{Na} + \overset{+}{ClO^3} ;\ 2\,\overset{+}{ClO^3} + H^2O = 2\,ClO^3H + O ;\ \text{ou } 2\,ClO^3 = Cl^2 + 3\,O^2$$

(1) *Moniteur scientifique*, 1897, p. 409. — (2) *Moniteur scientifique*, mai 1896, p. 321 ; Lunge, *Moniteur scientifique*, novembre 1896, p. 821 ; Hargreaves, *Moniteur scientifique*, janvier 1897, p. 87 ; Blount, *Moniteur scientifique*, août 1897, p. 589.

C'est ainsi que l'électrolyse des chlorures alcalins en solution aqueuse peut fournir toute une série de produits différents. L'industrie sait tirer son profit aussi bien des hypochlorites et chlorates que des alcalis et du chlore. Mais ce qu'il importe en premier lieu, c'est d'obtenir ces produits à l'état pur et non mélangés les uns avec les autres. Si, par exemple, le but de l'électrolyse est la fabrication de la soude, la formation des hypochlorites et du chlorate présente un double inconvénient : ce sont d'abord des impuretés qui doivent être séparées du produit principal ; ce sont ensuite des électrolytes qui s'emparent d'une certaine partie du courant et produisent des pertes inutiles de l'énergie électrique. Dans l'électrolyse industrielle des chlorures, il s'agit donc avant tout de pouvoir mener l'opération à son gré, de pouvoir mettre en marche une seule réaction tout en entravant les autres.

Or, comme MM. Oettel, Haeusserman et autres l'ont montré, la formation des hypochlorites et chlorates est due aux réactions chimiques entre le chlore et les alcalis, et non pas à l'action directe de l'oxygène électrolytique ; ainsi, en travaillant avec des diaphragmes, M. Oettel a obtenu d'autant plus de produits secondaire, que la solution à la cathode était plus riche en alcalis et le diaphragme plus poreux et facile à traverser pour les ions. Donc, pour la fabrication rationelle des alcalis, il faudra séparer aussi bien que possible les produits primaires de l'électrolyse, l'alcali et le chlore, l'un de l'autre. On a trouvé deux méthodes qui permettent d'arriver à ce but. L'une est fournie par l'application du diaphragme ; l'autre a pour le point de départ l'emploi du mercure comme cathode.

Les difficultés qui se présentent à l'emploi technique des diaphragmes sont nombreuses. Pour remplir sa destination, — séparer les produits de l'anode et de la cathode, le diaphragme doit être d'une perméabilité minime, en d'autres termes aussi peu poreux que possible. Mais, plus il est compact, plus grande est la résistance qu'il offre au courant électrique, et plus grande la force électromotrice nécessaire pour vaincre cette résistance. Il s'agit donc d'un milieu à trouver entre deux extrêmes : un diaphragme poreux, de résistance faible, et un diaphragme compact, imperméable, mais d'une grande résistance.

Un autre inconvénient inhérent à l'emploi des diaphragmes est la difficulté, presque l'impossibilité de trouver une matière tout à fait résistante à l'action des alcalis libres. Cet inconvénient est d'autant plus grave qu'il ne s'agit pas seulement du prix des diaphragmes à remplacer, mais aussi des frais de montage et d'arrêt de la fabrication.

Les procédés fondés sur l'emploi des diaphragmes ont encore à lutter contre deux autres obstacles, qui sont presque complètement éliminés par l'emploi du mercure comme cathode. C'est d'abord la polarisation des électrodes, provoquée par le dégagement du chlore et de l'hydrogène ; ensuite, les pertes d'énergie électrique, dues à la formation des alcalis libres dans les compartiments négatifs. Il est évident que ces pertes vont en croissant à mesure que la solution devient plus riche en alcali, et que, par conséquent, l'opération ne peut pas être menée jusqu'à la décomposition complète du sel.

Il reste enfin la difficulté de trouver pour les anodes une matière résistant à l'action du chlore et de l'oxygène, difficulté qui se présente également aux deux méthodes d'électrolyse des chlorures. Cette complexité du problème explique le nombre énorme de recherches et d'inventions faites sur le sujet en question.

Procédé Greenwood (1). — Le diaphragme de l'appareil de M. Greenwood est formé d'une pile d'anneaux biseautés en verre, porcelaine, etc., séparés les uns des autres par des couches d'amiante, stéatite, ou autre matière analogue. L'inventeur prétend que la résistance électrique et, en même temps, la perméabilité de ce diaphragme sont très faibles ; de plus, il est très peu attaqué par les alcalis. Quant à l'appareil électrolyseur, M. Greenwood en a proposé plusieurs formes. Dans tous les cas, il place les cellules électrolytiques de manière que la solution du sel passe successivement de l'une dans l'autre jusqu'à ce que la décomposition ait atteint le degré désiré. La circulation des liquides sert aussi à atténuer la polarisation, l'hydrogène étant entraîné par le courant. On obtient le meilleur effet électrolytique en arrêtant l'opération quand 2,21 °/₀ de la soude caustique se trouvent en solution en présence de 10,76 °/₀ du sel. On ne transforme donc à la fois que 23 °/₀ du sel ; la séparation de la soude et du sel se fait par cristallisation, suivant les méthodes usuelles. La force électromotrice exigée par l'appareil Greenwood est assez grande : 4, 4 v., en travaillant avec une densité de 100-110 ampères par mètre carré.

Néanmoins M. Preece (2) calcule les frais de décomposition d'une tonne de sel d'après ce procédé à 85 francs seulement.

Procédé Richardson et Holland (3). — Pour éviter la polarisation des électrodes, MM. Richardson et Holland proposent d'employer comme cathode une bande mobile en cuivre, oxydée à sa surface. A mesure que l'oxyde se trouve réduit par l'hydrogène, on détermine de nouveau l'oxydation de la partie de la bande qui sort du bain électrolytique. Les électrodes sont placées

(1) Brevets anglais, n°s 14239 (1888), 18990 (1890), etc.; brevet allemand, 62912. *Monit. Scient.*, mai 1896, p. 331.
(2) Lunge « Sodaindustrie », vol. III, p. 578. — (3) Brevets anglais, n°s 2296 et 2297 (1890) ; 19704 (1891).

horizontalement, l'anode au-dessus de la cathode, de sorte que la solution caustique plus lourde reste au fond, tandis que le chlore s'échappe sans arriver en contact avec la soude. Dans un autre brevet, MM. Richardson et Holland (1) veulent remplacer le diaphragme par deux cloisons imperméables formant des entonnoirs renversés au-dessus des électrodes verticales : on aspire continuellement par ces entonnoirs, d'un côté le chlore, de l'autre l'hydrogène et la solution de soude. En 1894, une usine a été fondée à Saint-Helens, qui devait décomposer d'après ces procédés 50 à 60 tonnes de sel par semaine.

Procédé Le-Sueur (2). — Dans l'appareil de M. Le-Sueur, les compartiments d'anode sont formés par des cloches renversées qui plongent dans un grand bac contenant les cathodes. L'orifice de chaque cloche est fermée par le diaphragme. Celui-ci est constitué par une feuille de papier-parchemin et une double feuille de carton d'amiante collées ensemble au moyen d'albumine de sang. Immédiatement au-dessous du diaphragme est placée la cathode (toile métallique), de sorte que le diaphragme se trouve bien serré entre la cathode et les bords de la cloche. Les cloches et les cathodes sont légèrement inclinées afin que l'hydrogène puisse s'échapper librement. L'appareil se laisse démonter sans peine en peu de temps, ce qui est d'autant plus nécessaire que le diaphragme est fortement attaqué par la soude et doit être renouvelé tous les deux jours (3). Il parait cependant que, plus tard, on a su éviter ce grand inconvénient (4). En 1894, une fabrique montée sur le procédé Le Sueur à Rumford Falls (Etats-Unis) a travaillé régulièrement pendant deux ans avec un rendement électrolytique de 85 %.

Procédé Spilker-Loewe (5). — Le diaphragme est en papier-parchemin. Mais comme celui-ci est facilement attaqué, surtout par les hypochlorites qui se forment par la diffusion des alcalis dans le compartiment positif, on ajoute au liquide d'anode 2 % de chlorure de calcium ou de magnésium. L'alcali qui passe à travers les pores du papier réagit avec ces chlorures, et il se forme sur le côté du diaphragme tourné vers l'anode une couche uniforme et très solide de chaux ou de magnésie, qui protège le papier contre l'attaque des matières nuislbles et dont la résistance électrique est faible. Quand la couche a atteint l'épaisseur de 8 millimètres, on n'ajoute plus que des quantités de chlorures nécessaires pour tenir la couche constamment à cette épaisseur. Les brevets de MM. Spilker et Loewe sont exploités par les « Vereinigte Chemische Fabriken » à Leopoldshalle.

Procédé Hargreaves et Bird (6). — Dans l'appareil de MM. Hargreaves et Bird la cathode et le diaphragme ne font qu'une pièce. La toile métallique qui sert de cathode est couverte du côté tourné vers l'anode d'une double couche d'amiante et de ciment Portland ou d'une matière analogue. Ainsi préparé, le diaphragme-cathode forme le fond ou la paroi du compartiment d'anode où se trouve l'électrolyte. Quant au compartiment négatif il est vide au commencement de l'opération : peu à peu la solution de sel passe à travers le diaphragme Un jet d'eau ou de vapeur dirigé contre la cathode éloigne, continuellement cette solution qui se rend dans un récipient central.

M. Hargreaves a publié (7) les résultats de fabrication d'après ce procédé pendant 59 jours. On a travaillé avec 15 cellules, chaque diaphragme ayant 0,mq. 5 de surface. La densité du courant à la cathode était de 200 ampères par mètre carré ; la force électromotrice 3–3,5 volts. La soude qui passait à travers le diaphragme était transformée en carbonate par un jet de vapeur et d'acide carbonique. Sur 100 molécules de carbonate de soude 7,7 molécules de chlorure restaient non décomposées. Le chlore titrait 97,5 à 98,5 % de Cl, le chlorure de chaux 37,5 % de chlore actif. On obtenait un effet électrolytique moyen de 80,3 %.

Avant de passer aux procédés qui emploient des cathodes en mercure, nous voulons mentionner un appareil électrolytique sans diaphragme, construit sur un principe nouveau et ingénieux. C'est l'électrofiltre de Hulin (8). Un bac rectangulaire en matière isolante est divisé par deux cloisons en trois compartiments. Ces cloisons sont faites d'une matière à la fois poreuse et conductrice, comme par exemple charbon ou masse métallique poreuse, etc. La solution à électrolyser se trouve dans le compartiment du milieu où un grand flacon renversé tient le liquide à un niveau constant. Les cloisons servent en même temps d'électrodes et de filtres, puisque les couches de liquide adhérentes aux cloisons où les ions viennent se dégager sont continuellement poussées par la pression hydrostatique à travers les parois poreuses dans des directions opposées et s'amassent dans les compartiments extérieurs munis des robinets d'écoulement.

Méthodes Électrolytiques fondées sur l'emploi du Mercure comme Cathode

MM. Castner et Kellner sont les seuls qui aient travaillé avec quelque succès en employant des cathodes de mercure. Leurs procédés servent de base de fabrication dans plusieurs établissements, notamment à Salzach (avec 25000 HP), à Borregeard-Norvège (5 00 HP), etc.

(1) Br. anglais, 2297 (1890). — (2) Br. anglais 5984 (1891), etc. — (3) Cross et Bevan. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1892, p. 963. — (4) Cross. — *Journ. Soc. chem Ind.*, 1894, p. 453. — (5) Brevets allemands, 64671, etc. — (6) Brevets anglais 18871 (1892), et 18173 (1893). — (7) *Chemical Journal*, 1896. *Moniteur Scientifique*, mai 1897, p. 333. — (8) Brevet allemand 81813.

Procédé Castner (1). — Une auge rectangulaire en matière isolante est divisée en trois cellules par deux cloisons isolantes qui s'arrêtent à quelques millimètres du fond de l'appareil, de sorte que les cellules restent en communication l'une avec l'autre. Au fond de l'appareil se trouve une couche de mercure de 3-4 millimètres d'épaisseur, qui, à sa surface, touche les bords libres des cloisons. Les compartiments extérieurs contiennent les anodes en charbon et la solution de sel à électrolyser ; le compartiment du milieu contient de l'eau ou une solution faible d'alcali. Un mouvement oscillatoire de l'auge, à l'amplitude de 6 millimètres, obtenu à l'aide d'un excentrique, fait couler le mercure d'une cellule dans l'autre. Le métal alcalin, mis en liberté dans un des compartiments extérieurs, se dissout dans le mercure servant ici de cathode. L'amalgame formé vient aussitôt dans la cellule du milieu et se décompose au contact de l'eau, en donnant de l'hydrogène et de la soude caustique. Le mercure régénéré passe dans le second compartiment extérieur, se charge de nouveau de métal, et le même jeu se répète continuellement.

Tel est le principe du procédé que M. Castner a su perfectionner dans tous ses détails. Ainsi, l'énergie dégagée sous forme de chaleur pendant la décomposition de l'amalgame par l'eau est utilisée pour produire un second courant, en sens contraire du premier : le mercure, servant de cathode dans les compartiments extérieurs, devient anode dans la cellule du milieu, où une électrode en fer est placée pour servir de cathode. On obtient, de cette manière, un courant secondaire de 0,7 volts, qui est ramené dans les électrolyseurs. De plus, on peut remplacer dans le compartiment du milieu l'eau par une solution de nitrate de soude qui se trouve réduit en soude caustique et ammoniaque.



$$NaAzO^3 + 4H^2 = NaOH + AzH^2 + 2H^2O$$

et qui, de cette manière, agit comme dépolarisant.

Dans un autre appareil de M. Castner, le mouvement oscillatoire de l'auge est remplacé par le mouvement de trois petites pompes placées au-dessous de l'appareil, qui font circuler le mercure d'une cellule dans l'autre.

Il est nécessaire de veiller à ce que le mercure ne devienne jamais tout à fait privé de métal alcalin, puisque, dans le cas contraire, il pourrait s'oxyder dans la cellule où il sert d'anode. On mène donc l'opération de manière que l'amalgame contienne toujours de 0,02 $^0/_0$ de sodium.

Une usine à Oldsbury travaille avec succès d'après le procédé de M. Castner, 30 bains électrolytiques y sont combinés en deux séries. Chaque auge, de 182 centimètres de longueur, 91 centimètres de largeur et 15 centimètres de profondeur, décompose 56 livres et demie de sel par 24 heures et produit 38 l. 5 de soude caustique et 34 l. 5 de chlore, ce qui correspond à 11 livres de soude et 9 l. 8 de chlore par cheval indiqué, pendant 24 heures. On obtient directement une solution à 20 $^0/_0$ de soude, presque exempte de chlorure, et qui donne par simple évaporation un produit à 99,5 $^0/_0$ de NaOH. Le chlore contient 3,5 $^0/_0$ d'hydrogène.

L'effet électrolytique est de 88,90 $^0/_0$, en travaillant avec 550 ampères. La force électromotrice exigée par chaque bain est de 4 volts. Chaque auge contient 82 kilogrammes de mercure. La perte de cette matière précieuse ne dépasse pas 5 $^0/_0$ par an. Les anodes en charbon ont très bien résisté à l'action du chlore pendant trois mois.

Procédé Kellner. — Dans l'appareil de M. Kellner (2) le mercure reste immobile. Il forme une couche mince verticale, serrée entre les parois perméables du compartiment de la cathode et un corps massif d'une forme convenable, qui plonge dans ce compartiment. L'eau ou une solution de nitrate de soude circule au-dessus du mercure et décompose l'amalgame à mesure que celui-ci arrive à la surface du mercure.

Un autre appareil de M. Kellner (3) a un fond en forme d'entonnoir, muni d'un robinet d'écoulement. L'amalgame s'écoule continuellement dans un récipient, dont le fond en tôle ondulée est un peu incliné. A une petite distance du fond se trouve une toile argentée, dorée ou platinée, qui forme avec le mercure un courant électrique, lequel est ramené et utilisé dans le premier bain. Le mercure régénéré est refoulé dans l'électrolyseur.

Électrolyse des Chlorures a l'état fondu

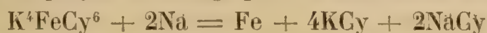
Une troisième méthode a été proposée pour la fabrication électrolytique de la soude et du chlore ; l'électrolyse des chlorures à l'état fondu. Il paraît qu'on n'a pas encore réussi à porter ce principe au degré de perfection nécessaire pour rendre la méthode industrielle. Mais le succès futur de la méthode n'est pas improbable. On ne peut pas nier que l'électrolyse des sels fondus présente des avantages importants.

Les réactions secondaires sont presque complètement éliminées. Le courant passe entièrement par les ions du sel à électrolyser. Aucune polarisation n'intervient, et la force électromotrice nécessaire à la décomposition du sel fondu est inférieure à la force nécessaire pour l'électrolyse en

(1) Brevets anglais, 1892, n° 16046, 1893, n° 10584, etc. *Moniteur Scientifique*, mai 1897, p. 337.
(2) Brevet anglais 1892, n° 17169. — (3) Brevet anglais 1893, n° 13722.

solution. Mais, d'autre part, l'électrolyse des sels fondus présente des difficultés assez graves. La consommation des matières combustibles pour porter et tenir les sels à l'état liquide est considérable. A haute température, les appareils et les électrodes sont facilement attaqués par les sels et les produits de l'électrolyse.

M. Vautin (1) propose un appareil cylindrique en acier, avec un fond sphérique où se trouve le plomb fondu, qui sert de cathode. Les parois du cylindre sont protégées par une couche de magnésie contre l'attaque du sel fondu. Les anodes sont en charbon imprégné de sirop de sucre et bien calciné. D'après l'inventeur elles résistent très bien à l'action du chlore. Le plomb fondu chargé du métal alcalin s'écoule par un robinet dans un récipient spécial. L'alliage solide est traité par l'eau ou par la vapeur d'eau ; dans le dernier cas, on obtient de la soude caustique à l'état fondu. On peut aussi employer cet alliage pour la fabrication des cyanures :



$$K^4FeCy^6 + 2Na = Fe + 4KCy + 2NaCy$$

Pour comparer la dépense de force électromotrice dans son procédé avec la force demandée par l'électrolyse des chorures en solution aqueuse, M. Vautin a fait deux essais comparatifs avec le même appareil et dans des conditions identiques (sauf la température), en électrolysant une fois le sel fondu, l'autre fois le sel dissous. Il a fait passer par l'électrolyte fondu un courant de 4 ampères et 2 volts, par la solution un courant de 1 amp. 4 et 3,5 volts. La décomposition du chlorure fondu demande donc beaucoup moins d'énergie électrique que l'électrolyse des solutions.

Le procédé de M. Vautin a été mis à l'épreuve de la pratique à l'usine de Harrison, Blair et Cie à Kearsley ; les résultats de ces essais ne sont pas encore publiés.

Procédé Lyte (2). — M. Lyte emploie comme électrolyte pour la fabrication du chlore le chlorure de plomb fondu. Son appareil est très simple. Une chaudière en fonte, chauffée à feu nu, contient au fond une couche de plomb fondu, servant de cathode. Une cloche renversée, en grès ou graphite, plonge dans la masse. La cloche laisse passer les anodes. Le tube de dégagement du chlore plonge dans le sel. Par ce tube on ajoute du chlorure du plomb à mesure que celui-ci est décomposé par le courant. Quant à la préparation de l'électrolyte, M. Lyte en donne plusieurs méthodes. Il l'obtient en chauffant le sulfate de plomb avec des solutions concentrées de chlorure de sodium et de magnésium, ou bien il précipite le nitrate de plomb par le chlorure de calcium provenant de la fabrication de la soude Solvay ; le nitrate de chaux est décomposé par calcination au rouge sombre, et l'acide nitrique régénéré rentre dans la fabrication pour dissoudre l'oxyde de plomb (massicot). La force électromotrice de décomposition du chlorure de plomb fondu est très petite ; d'après M. Lorenz (3) elle varie suivant la température de 0,1 à 1,1 v. (Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1896, p. 326).

Électrolyse de l'acide Chlorhydrique

M. Hoepfner (4) a, un des premiers, breveté un procédé de fabrication du chlore par l'électrolyse de l'acide muriatique ou des mélanges de chlorures avec l'acide sulfurique.

Il veut utiliser surtout le chlorure de calcium provenant des procédés Weldon et Solvay. Comme diaphragme M. Hoepfner prend le parchemin végétal nitré, qui n'est pas attaqué par le chlore ; mais la nitrocellulose pouvant être réduite dans le compartiment de la cathode, il la protège de ce côté par une feuille de parchemin non nitré.

MM. Knorre et Pückert (5) font remarquer que l'électrolyse de l'acide muriatique fournit du chlore pur aussi longtemps que la teneur de la solution en gaz chlorhydrique est supérieure à 23 %; en employant un acide plus faible on obtient de l'oxygène à côté du chlore ; ainsi l'acide à 7 % de HCl ne donne que 70 % de Cl. Pour éviter les dépenses unitales d'énergie électrique MM. Knorre et Pückert proposent d'ajouter à l'acide muriatique du chlorure de sodium. Le dernier (on travaille sans diaphragme) se transforme en partie en hypochlorite qui est attaqué par l'acide muriatique même très faible, en dégageant du chlore :



$$NaOCl + 2HCl = NaCl + Cl^2 + H^2O$$

En électrolysant, par exemple, une solution qui contient 70 grammes d'acide et 160 grammes de sel par litre on arrive à un rendement de 85 à 98 % de la théorie. On peut pousser la réaction jusqu'à ce qu'il ne reste que des traces d'acide libre. La solution de sel rentre dans la fabrication pour être saturée par le gaz chlorhydrique.

M. Oettel (6) électrolyse l'acide muriatique libre sans diaphragme en ajoutant à la solution un sel quelconque pour diminuer la solubilité du chlore. Une solution qui contient 160 grammes de chlorure de sodium et 140 grammes d'acide sulfurique par litre (ce qui correspond à 100 grammes HCl) ne dissout après quelques heures d'électrolyse que 0 gr. 64 de chlore. Dans ces conditions, on obtient un rendement de 70 % de la théorie en travaillant avec 240 ampères par mètre

---

(1) *Moniteur Scientifique*, déc. 1894, p. 928.— (2) Brevet anglais, 7264, 1893, etc.— (3) *Zeitschrift f. Elektrochemie*, II, 333. — (4) Br. anglais, 19375, 1891. — (5) Br. allemand, 83565. — (6) *Ztschr. f. Elck.*, 1895, 77.

carré : le rendement monte même à 92-95 % quand la densité du courant devient plus grande.

Prix de revient de la Soude et du Chlore Électrolytiques

Cette question a été étudiée de plusieurs côtés. Le calcul le plus détaillé en a été fait par M. Haeussermann (1), professeur à l'école polytechnique de Stuttgart. Il prend pour base des calculs une production de 5900 kilogrammes de soude caustique et d'une quantité correspondante de chlore par 24 heures. (Voir *Moniteur Scientifique*, 1896, p. 340).

L'effet électrolytique étant 80 % de la théorie, 1 ampère fournit 1 gr. 19 NaOH et 1 gr. 05 Cl par heure ou 28 gr. 5 NaOH et 25 gr. 2 Cl par jour. Pour produire 1 kilogramme de soude caustique, il faut donc travailler pendant 24 heures avec 35 ampères, ce qui fait $35 \times 3{,}5 = 122{,}5$ watts, la force électromotrice de décomposition étant comptée à 3,5 volts. La production de 5 tonnes de NaOH demande $5000 \times 122.5 = 612{,}5$ kilowatts ou $\frac{612500}{736} = 832$ chevaux électriques pendant 24 heures. En même temps on obtient 4410 kilogrammes de chlore ou 12,5 tonnes de chlorure de chaux à 35 % de Cl actif (ce calcul est fait en négligeant la formation secondaire de chlorate et en tenant compte des pertes de chlore dans les conduites et appareils d'absorption). En comptant 1 cheval électrique égal à 1,1 cheval-vapeur on arrive à une consommation de force de 915 chevaux pour les dynamos ou à 1000 chevaux pour l'installation totale (moteurs, pompes, centrifuges, etc.).

Les grandes machines à vapeur de dernière construction ne demandent que 0,8 kil de houille par cheval-heure ; la fabrication de 24 heures consomme donc 19200 kilogrammes de houille, ce qui fait 288 francs, le prix de la houille étant à 15 francs la tonne. Nous n'entrerons pas dans les détails des calculs de M. Haeussermann concernant les autres frais de la fabrication. Les résultats qu'il obtient sont :

Energie électrique	576 fr.	00
Sel marin	150	00
Charbon pour l'évaporation des liquides, etc.	112	50
Chaux	140	62
Emballage	265	62
Main d'œuvre	228	62
Réparation	218	75
Amortissement	285	71
Somme	1 977 fr.	82

M. Borchers (2) fait le calcul comparatif du rendement des procédés Castner-Kellner et Hargreaves-Beard. En admettant qu'un cheval électrique revienne à 100 francs par an, si on utilise la force motrice de l'eau, et à 175-200 francs en travaillant avec des machines à vapeur, il arrive aux chiffres suivants :

1) *Procédé Castner-Kellner.* — La force électromotrice est de 4 volts ; l'effet électrolytique 88-90 %. Un cheval électrique par an décompose 3051 kilogrammes de chlorure de sodium (= 60 francs) et produit 2090 kilogrammes NaOH (= 417 fr. 5) et 4617 kilogrammes de chlorure de chaux (= 790 fr. 25). En comptant 52 fr. 5 pour les 2800 kilogrammes de chaux demandés pour l'absorption du chlore, on voit que la valeur des matières traitées par un cheval electrique augmente de 596,25 à 996 fr. 25.

2) *Procédé Hargreaves-Bird.* — La force électromotrice est de 3,4 volts, l'effet électrolytique 80 %. L'augmentation de la valeur des matières par cheval électrique est de 625 à 1025 francs si l'on transforme la soude en carbonate cristallisé.

Fabrication Électrolytique des Chlorates

La formation du chlorate de potassium par l'électrolyse directe du chlorure a été observée pour la première fois par Kolbe. Mais ce n'est que quelques dizaines d'années plus tard que MM. Gall et de Montlaur ont réussi à faire de cette réaction un procédé industriel (3). La formation du chlorate n'est pas due à l'oxydation directe du chlorure, mais à la transformation secondaire de l'hypochlorite ; celui-ci étant facilement réduit par l'hydrogène ne doit pas venir en contact avec la cathode. Cette condition est remplie dans le procédé Gall-Montlaur par l'emploi du diaphragme, dont la construction particulière est tenue secrète. La solution de chlorure de potassium circule de la cathode où elle se charge de potasse caustique, à l'anode, où la potasse entre en réaction avec le chlore. Les cathodes sont en fer ou, ce qui est mieux, en nickel. Le charbon étant facilement attaqué par le chlorate, les anodes sont en platine à 10 % d'iridium ; elles n'ont que 0 mm. 1 d'épaisseur et sont plaquées sur des feuilles de tôle, qui sont protégées de l'autre côté par du caoutchouc. Il faut toujours tenir la solution d'anode en réaction légèrement alcaline afin d'éviter l'attaque du platine par le chlore libre.

(1) *Ztschr f. Elek.* 1895, 21. — (2) *Ibid.*, III, p. 114. — (3) Gall et de Montlaur ; *Moniteur Scient.*, 1889.

La transformation de l'hypochlorite en chlorate se produisant, comme on le sait, à chaud, l'opération est faite à 50-60°. On travaille avec 5 volts et une densité de 1000 ampères par mètre carré. La solution de sel employée pour l'électrolyse est à 25 °/₀ de KCl. Le chlorate de potassium, qui est déjà très peu soluble dans l'eau, l'est encore moins dans cette liqueur, de sorte qu'il cristallise à mesure que la réaction avance. Le rendement en chlorate est de 65-70 °/₀.

La fabrication du chlorate de soude se fait d'une manière analogue ; mais ce sel étant très soluble dans l'eau, ne peut être séparé du sel marin que par évaporation. Sa grande solubilité présente un autre inconvénient considérable : pertes d'énergie électrique par suite du transport partiel du courant avec décompositions du chlorate.

Le procédé Gall et de Montlaur a été appliqué pour la première fois à l'usine de Villers-sur-Hermes. Une fabrique à Vallorbes travaille avec succès d'après le même procédé, en utilisant la force de la chute Saut-du-Day (3000 chevaux).

La même Compagnie installe une usine encore plus importante à Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie).

D'après un brevet de l' « Elektricität Actien Gesellschaft » anciennement Schuckert et Cie (1), on ajoute à la solution de chlorure de potassium 2-3 °/₀ de bicarbonate et fait passer par le liquide pendant l'électrolyse un courant d'acide carbonique, afin d'éviter la formation de potasse caustique libre. Le bicarbonate n'étant pas aussi bon conducteur que la potasse caustique, les pertes d'énergie électrique deviennent moindres. De même on ajoute des carbonates de calcium et de baryum (en les tenant en suspension) pour la fabrication des chlorates de ces métaux (2).

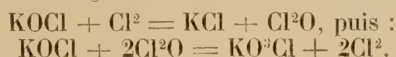
M. Kellner (3) propose d'ajouter à la solution de chlorure de potassium 3 °/₀ de chaux ou de magnésie, en les tenant en suspension. La chaux, à l'anode, s'empare du chlore et forme du chlorate qui, en partie, réagit avec le chlorure de potassium d'après l'équation



$$Ca(ClO^3)^2 + 2KCl = CaCl^2 + 2KClO^3,$$

et en partie est transporté vers la cathode, où il rencontre la potasse caustique et forme encore du chlorate de potassium et de la chaux. Quant au chlorure de calcium, il est décomposé par le courant en chlore et chaux, qui se trouve ainsi régénérée et rentre de nouveau en réaction. La solution ne contient donc, pendant l'opération, que des quantités minimes d'alcali libre, ce qui diminue les pertes d'énergie.

Des recherches de laboratoire sur la formation des chlorates ont été faites surtout par M. Œttel (4). Il a trouvé que le chlorate de potassium est très résistant à l'action du courant, même à la température de 75°. L'électrolyse du chlorure suit la marche suivante : par l'action du chlore sur la potasse caustique, il se forme d'abord de l'hypochlorite, qui, en partie, est réduit à la cathode en chlorure, en partie réagit avec le chlore en excès :



$$KOCl + Cl^2 = KCl + Cl^2O, \text{ puis :}$$
$$KOCl + 2Cl^2O = KO^3Cl + 2Cl^2.$$

Il se forme donc intermédiairement de l'acide hypochloreux libre. La formation du chlorate peut, cependant, être effectuée directement, quand le chlore se trouve en présence d'un excès de potasse caustique libre :



$$3Cl^2 + 6KOH = KClO^3 + 5KCl + 3H^2O.$$

Comme dans ce cas il n'y a pas de réduction d'hypochlorite à craindre, le diaphragme peut être supprimé. Mais, d'un autre côté, la présence de potasse caustique a pour conséquence des pertes d'énergie électrique. C'est ainsi que M. Œttel a trouvé qu'on travaille dans les meilleures conditions quand 30 °/₀ du courant sont pris par la décomposition de la potasse et 70 °/₀ par celle du chlorure. De même que pour l'alcalinité, il y a, pour l'électrolyse en question, un optimum de température, puisque la chaleur, comme l'excès de potasse caustique, favorise en même temps la formation du chlorate et la décomposition électrolytique de l'alcali. Le meilleur rendement en chlorate de potassium obtenu par M. Œttel est de 52 °/₀, ce qui correspond à 11,5 chevaux-heure par kilogramme de chlorate. Le rendement en chlorate de calcium est sensiblement supérieur : il va jusqu'à 87 °/₀.

Fabrication Électrolytique des Hypochlorites

La fabrication des hypochlorites par l'électrolyse directe des chlorures prend une place à part parmi les fabrications électrochimiques. Tandis que les autres fournissent des produits commerciaux transportables, les hypochlorites, obtenus toujours par l'électrolyse en solution, sont destinés à trouver une consommation locale, les frais du transport de grandes masses liquides étant trop considérables en comparaison du prix de la matière. La fabrication électrolytique des hypo-

---

(1) Brevet allemand, 83536. — (2) Brevet allemand, 89844. — (3) Brevet allemand, 90060.
(4) Oettel. — *Moniteur Scientifique*, novembre 1896, p. 802. *Ztsch. f. Electrochemie*, 1895, p. 474.

chlorites n'est donc pas une industrie indépendante ; mais elle peut acquérir une grande importance à côté d'autres industries qui se servent des hypochlorites (blanchiment des tissus, fabrication du papier, etc.).

M. Fogh (1), dans le laboratoire du professeur Hempel, a trouvé que la transformation des chlorures en hypochlorites ne peut pas être prouvée au-delà d'une limite déterminée, probablement à cause de l'action réductrice de l'hydrogène. M. Œttel (2) a trouvé, pour les solutions de chlorure de potassium, comme maximum de concentration de l'hyperchlorite qu'on puisse atteindre à l'aide du courant, 1,27 % de chlore actif. Les pertes d'énergie électrique, par suite de la réduction, sont très grandes. On peut les diminuer jusqu'à un certain point en travaillant avec des courants de très grande densité.

M. Schoop (3) arrive cependant aux résultats opposés en travaillant avec des solutions de chlorure de calcium. Il montre que, dans ce cas, le rendement en chlore actif diminue à mesure que la densité du courant augmente. Ainsi, il obtient un rendement de 82 % (calculé sur l'équivalent électrolytique) en travaillant avec une densité de 42 ampères par mètre carré, 72 % avec 70 ampères, 48 % avec 150 ampères, toutes les autres conditions restant les mêmes.

M. Hermite (4) a, le premier, proposé un procédé industriel pour la fabrication électrolytique des hypochlorites. Il emploie comme électrolyte une solution d'une partie de chlorure de magnésium et de 4 parties de chlorure de sodium de poids spécifique 1,05 ; ou bien une solution de carnallite à 5-6 %, légèrement alcalinisée par l'oxyde de magnésium. Les cathodes sont en zinc, les anodes en platine. Un propulseur à vis tient le liquide en mouvement. Le procédé Hermite a été d'objet de critiques bien différentes. Tandis que MM. Cross et Bevan (5) calculent les frais de la fabrication électrolytique à 2 l. 10 sch. pour la quantité de chlore actif correspondant à une tonne de chlorure de chaux, ces frais montent, d'après le calcul de M. Hurter (6), au chiffre énorme de 22 et même 42 livres. En 1894 (7), une usine de papier travaillait à Stjernfors (Suède) depuis quatre ans avec le procédé Hermite : on y blanchissait 1 750 kilogrammes de cellulose par jour, en employant 11 kilogrammes de sel par 100 kilogrammes de cellulose.

Procédé Kellner (8). — Le procédé de M. Kellner est caractérisé par l'emploi d'électrodes-brosses, formées d'un grand nombre de pointes en platine serrées dans des plaques en caoutchouc ou toute autre matière isolante et résistant à l'action des hypochlorites. M. Kellner prépare des liquides à 1 % de chlore actif, en prenant des solutions à 10 % de sel. Le liquide actif contient donc : 2,09 % de NaOCl, 0,60 % NaO^3Cl et 7,90 % NaCl. Ces solutions se conservent mieux que les solutions de chlorure de chaux ; ainsi, la teneur en chlore actif a diminué, à la lumière, en dix jours : dans la solution de $Ca(OCl)^2$, de 0,536 % à 0,063 % ; dans le liquide électrolytique, de 0,536 % à 0,211 % de chlore actif. Les autres avantages du blanchiment électrolytique sont : la facilité avec laquelle les tissus blanchis se laissent laver et la grande régularité de l'opération (9). De plus, comme M. Agloblin (10) l'a observé dans le laboratoire de Siemens et Halske en travaillant avec l'appareil Kellner, les hypochlorites électrolytiques n'attaquent pas les tissus (comparez l'article de M. Saget dans ce recueil) (11). Une usine de Hallein travaille d'après le procédé Kellner ; on y traite les liqueurs des salines, en décomposant quatre tonnes de sel par jour pour blanchir quinze tonnes de cellulose.

Fabrication des Persulfates

On connaît la belle découverte de l'acide ou plutôt de l'anhydride persulfurique par M. Berthelot qui l'obtint par l'action de l'effluve à haute tension sur des volumes égaux de gaz sulfureux et d'oxygène. Plus tard, M. Berthelot a montré que l'acide persulfurique se forme aussi par l'électrolyse de l'acide sulfurique concentré. Les sels de l'acide persulfurique ont été étudiés surtout par M. Hugh Marshall (12) qui réussit à prouver définitivement la formule $H^2S^2O^8$ de ce corps. Mais c'est surtout M. Elbs (13) qui a rendu la préparation des persulfates industrielle. Il a montré que la formation de ces sels se fait d'autant mieux que la densité du courant à l'anode est plus grande. Il emploie donc des courants à 50 000 ampères par mètre carré d'anode. La cathode en plomb et l'anode en platine sont séparées l'une de l'autre par un diaphragme. Le compartiment d'anode est chargé d'une solution saturée de sulfate de potassium ou d'ammonium. On a également soin de neutraliser par la potasse ou l'ammoniaque l'acide sulfurique qui passe dans le compartiment d'anode à travers le diaphragme par suite de la diffusion et du mouvement des ions. L'acide sulfurique à 50 % sert de liquide de cathode ; il doit être renouvelé de temps à autre, puisqu'il se trouve peu à peu saturé par l'alcali qui émigre de l'autre compartiment (14).

(1) Lunge. — *Soda Industrie*, 1896, p 564. — (2) *Ztschr. f. Electrochemie*, 1894, p. 354. — (3) Nous publierons prochainement ce mémoire. — (4) *Brevet anglais*, 1883, n° 5160, 1884, n° 13929, etc. — (5) *Journ. of. the Soc. of. chemic. ind.*, 1887, p. 170. — (6) *Journ. of. the Soc. of. chemic. ind*, 1887, p 246. — (7) *Ztschr. f angewandte chemie*, 1894, p. 503. — (8) Brevet anglais, 1892, n° 10200, etc. — (9) Wagner. — *Fischers Jahrbuch*, 1895, p. 380. — (10) Wagner. — *Fischers Jahrbuch*, 1895, p, 381. — (11) *Monit. Scientif.*, 1896, p 257.—(12) *Journ. of. chem. soc.*, 59, p. 771.— (13) *J. f. prakt., ch* (2) 17, p.48. — (14) Les travaux de MM. Elbs et Marshall seront publiés dans la prochaine livraison du *Moniteur Scientifique*.

L'opération se fait à froid ; la température ne doit pas dépasser 10°C. On arrive à un rendement de 66 % de la théorie et le produit contient 95-97 % de persulfate. La société électrochimique de Vallorbes fabrique les persulfates de potasse et d'ammonium, qui paraissent avoir trouvé plusieurs applications comme matières oxydantes.

Permanganate de Potassium

La « Chemische Fabrik auf Actien vorm Schering » a breveté (2) la fabrication de permanganate par l'oxydation électrolytique du manganate de potassium. Les détails du procédé ne se trouvent pas décrits dans le brevet. Il paraît que le diaphragme peut être éliminé sans que le manganate ou le permanganate soient réduits par l'hydrogène. En employant quand même le diaphragme, on obtient de la potasse caustique à côté du permanganate. La réaction se fait probablement suivant l'équation



$$K^2MnO^4 = K\overset{+}{MnO^4} + \overset{-}{K}$$

La réaction $K^2MnO^4 = MnO^4 + 2K$; $MnO^4 + K^2MnO^4 = 2KMnO^4$ est peu probable, puisqu'elle devrait conduire à la formation de bioxyde de manganèse à côté du manganate :



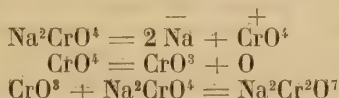
$$MnO^4 = MnO^2 + O^2.$$

De plus, la dissociation des molécules polyatomiques dans des solutions concentrées est ordinairement incomplète, et les ions 2K et MnO^4 n'existent que dans les solutions étendues.

M. R. Lorenz (3) obtient le permanganate de potassium par l'électrolyse des solutions de potasse caustique avec des anodes en manganèse métallique ou en ferromanganèse. Les cathodes en oxyde de cuivre servent de dépolarisants. La réaction commence déjà avec 1,5 volt et elle devient énergique avec des courants de 2 volts. Le fer du ferromanganèse se trouve transformé en oxyde hydraté, qui se dépose au fond de l'appareil.

Chromates et Bichromates

M. Haeusserman (5) a étudié la préparation électrolytique des bichromates en partant des solutions alcalines des chromates neutres, que l'on obtient par les procédés usuels. Il traite ces solutions par le courant dans un appareil à diaphragme. L'anion Cr^2O^4 se décomposant en oxygène et acide chromique, celui-ci se combine au chromate neutre :



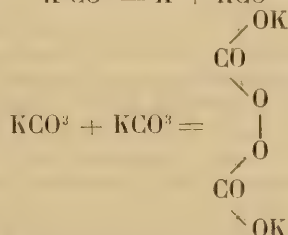
$$Na^2CrO^4 = 2\,\overset{-}{Na} + \overset{+}{CrO^4}$$
$$CrO^4 = CrO^3 + O$$
$$CrO^3 + Na^2CrO^4 = Na^2Cr^2O^7$$

M. R. Lorenz (6) obtient le bichromate de potassium (ou de sodium) par l'électrolyse de l'hydrate de chrome dissouts dans la potasse caustique, ou bien en employant le ferrochrome comme anode dans des solutions alcalines.

Percarbonate de Potasse

Ce produit très intéressant a été découvert récemment par MM. Constam et Hansen (6). On l'obtient à l'anode par l'électrolyse des solutions saturées de carbonate de potasse à 10° C. La densité du courant ne joue pas ici un rôle aussi important que dans la fabrication des persulfates. Il est probable que les molécules de carbonate se décomposent en $\overset{-}{K}$ et $K\overset{+}{CO^3}$, et que ces dernières se combinent à deux pour donner du percarbonate :

$$K^2CO^3 = K + KCO^3$$



Le pouvoir oxydant du percarbonate permet de lui trouver les mêmes applications qu'à l'eau oxygénée, aux persulfates, etc.

Couleurs minérales

Plusieurs procédés ont été inventés pour fabriquer la céruse à l'aide de l'électrolyse. D'après M. Williams (7) le procédé Brown est utilisé avec succès en Amérique. M. Brown (8) prend le plomb comme anode et une solution de nitrate de soude comme électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par un diaphragme. Le nitrate de plomb formé dans le compartiment d'anode est mélangé avec la soude caustique du compartiment de cathode, et l'hydroxyde de plomb ainsi précipité est transformé en céruse à l'aide de carbonate ou de bicarbonate de soude.

(1) Brevet allemand, n° 81404. — (2) Brevet allemand, n° 28782. — (3) *Ztschr. f. anorg. ch.* 12, p. 393. — (4) *Ztschr. f. angew. ch* 1893, p. 363. — (5) *Ztschr. f. anorg. ch.* 12, p. 398. — (6) *Moniteur Scientifique*, août 1897, p. 597. — (7) *Journ. amér.*, XVII, p. 835. — (8) Wagner. — *Jarhbuch*, 1896, p. 368.

SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE. — MÉTHODE EN POIDS ET MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

Par **M. Félix Marboutin.**

La multiplicité des méthodes volumétriques pour le dosage de l'acide sulfurique combiné contraste étrangement avec l'unique méthode de dosage en poids qui soit employée. Nous résumerons brièvement les méthodes volumétriques les plus usitées en essayant de donner une classification des divers procédés ; puis nous décrirons en détails une méthode en volumes qui nous a donné d'excellents résultats dans les analyses d'eaux.

Nous croyons utile de reproduire en détails le procédé en poids employé par nous, car ce procédé nous a servi de terme de comparaison pour la justification de notre méthode volumétrique.

1° *Analyse en poids.* — On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, le sulfate de baryte formé est pesé.

La faible solubilité du sulfate de baryte (1) permet d'effectuer cette analyse avec une approximation qui ne laisse rien à désirer ; mais il ne faut pas oublier que si le principe de l'analyse est des plus simples, le mode opératoire est des plus délicats. Voici comment nous opérons dans le cas des analyses d'eau.

Un volume d'eau, suffisant pour contenir 50 milligrammes à 100 milligrammes d'anhydride sulfurique, est concentré à 100 centimètres cubes environ après avoir été acidulé au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On porte cette prise d'essai à une température voisine de l'ébullition, sans toutefois l'atteindre, puis on verse goutte à goutte 10 centimètres cubes d'une solution de chlorure de baryum à 175 grammes de sel cristallisé par litre. On continue à chauffer pendant que l'on verse le chlorure de baryum, mais on a soin de régler le feu de telle manière que l'ébullition ne se produise pas. L'opération terminée, on laisse déposer le précipité pendant douze heures dans un endroit chaud (étuve à 40° environ). Le précipité est ensuite lavé par décantation avec de l'eau très chaude. Lorsque les eaux de lavages ne précipitent plus par l'azotate d'argent, le précipité est jeté sur un filtre (dont le poids de cendres est connu) au moyen du jet d'une pissette à eau chaude. On lave de nouveau et l'entonnoir contenant le filtre est placé dans une étuve à 110° pendant trois heures. Le filtre sec est ensuite renversé dans un creuset en platine taré, l'extrémité pointue dirigée vers le haut, on chauffe légèrement au moyen d'un bec Bunsen, le papier du filtre brûle en laissant un résidu de charbon ; le creuset est alors incliné à 45° sur un triangle de platine, on chauffe fortement en flamme oxydante, le fond du creuset étant situé exactement au-dessus du bec Bunsen. La calcination du précipité et du charbon provenant du filtre se fait ainsi dans un milieu très oxydant et permet d'éviter toute réduction du sulfate de baryum.

Le précipité calciné doit être d'un blanc éclatant ; si cela n'a pas lieu, c'est que la calcination a été mal faite, il y a alors lieu de craindre qu'une partie du sulfate de baryum n'ait été transformé en sulfure.

Le mode opératoire que nous venons d'indiquer est le seul qui nous ait donné satisfaction. Le précipité obtenu est grenu, ne passe *jamais* au travers du filtre, le lavage se fait par suite très facilement, et la calcination ne donne jamais de mécompte. L'emploi d'acide sulfurique, d'acide azotique ou de nitrate d'ammoniaque, conseillé pour ramener à l'état de sulfate le sulfure de baryum est rendu inutile ; cet avantage est surtout appréciable lorsque l'on a un grand nombre de dosages à exécuter. On obtient ainsi un gain de temps très sensible, et en outre le chimiste ne se trouve pas exposé à des vapeurs plus ou moins nuisibles.

Le précipité calciné est pesé avec le creuset de platine, l'augmentation de poids dont on retranche le poids des cendres du filtre donne la quantité de sulfate de baryum correspondante à la prise d'essai ; on obtient le poids d'anhydre sulfurique en multipliant par 0,3343.

Dans certains cas (eaux fortement colorées) il est bon de s'assurer que le précipité de sulfate de baryum ne contient pas de matières étrangères. Pour cela, après calcination et pesée, on reprend la masse par du carbonate de sodium, on fait une fusion, puis on dissout dans l'eau. Le liquide acidulé par l'acide chlorhydrique est de nouveau soumis au dosage.

Les sels ferreux ou ferriques peuvent donner un précipité (2) renfermant du fer par suite de la

(1) La solubilité de sulfate de baryte est $\frac{1}{100\,000}$ d'après Fresenius ; elle ne serait que de $\frac{1}{436\,700}$ d'après Kohlransch et Rose. Hollemann a trouvé $\frac{1}{429\,700}$ et Kuster $\frac{1}{425\,000}$ Ce dernier prétend que Fresenius a eu entre les mains une solution sursaturée.

(2) Jannasch et Th. W. Richards. — Janvier 1890. *Journ. prakt. chemie* (2) t. ZXXIX, p. 321-334.

formation d'un sulfate hydraté ferrico barytique. Il est bon de se débarrasser de ces sels si on les rencontre en trop grand excès (dosage du soufre dans une pyrite) (1).

Lorsque l'on concentre de grands volumes d'eau, il est bon d'opérer dans le vide, car les produits sulfurés du gaz d'éclairage peuvent par leur combustion introduire de l'acide sulfurique dans les liquides soumis à l'évaporation. On a pu constater qu'un liquide évaporé au bain-marie dans une capsule pouvait ainsi absorber 10 milligrammes à 14 milligrammes en six heures (2).

Dans le cas des eaux résiduaires, eaux d'égouts, etc., il faut se débarrasser des matières organiques par une évaporation avec de l'acide nitrique fumant, ou par un traitement au brome ; dans les deux cas on ne devra pas employer trop de réactif ni pousser l'évaporation trop loin.

2° *Analyse volumétrique.* — De nombreuses méthodes ont été proposées ; les unes sont spéciales aux sulfates alcalins, d'autres peuvent s'appliquer dans les cas où il n'y a pas de chlorures, d'autres enfin peuvent s'appliquer dans un plus grand nombre de cas ; mais toutes exigent plusieurs liqueurs titrées ou présentent une certaine incertitude. La méthode que nous indiquerons peut, croyons-nous, présenter certains avantages sur celles que nous connaissons et que nous allons rappeler brièvement, en indiquant les publications où le lecteur pourra trouver les détails opératoires et les pièces justificatives.

I. — Méthode directe par le chlorure de baryum

Aug. Houzeau en France, Wildenstein (3) en Allemagne ont proposé de précipiter l'acide sulfurique par une solution titrée de chlorure de baryum, la fin de l'opération étant déterminée par l'absence de précipitation. Cette précipitation se fait en liqueur rendue acide au moyen de l'acide chlorhydrique ; malheureusement, la fin de l'opération est difficile à saisir et l'emploi d'un filtre siphon signalé par Wildenstein ne nous paraît pas apporter un grand remède au mal qu'il se propose de guérir. Il en est de même des essais à la touche proposés par Haddock.

Cette méthode est d'ailleurs peu exacte car, en outre de la difficulté qu'il y a à saisir la fin de l'opération, il ne faut pas oublier qu'il existe un point neutre ; c'est-à-dire qu'il arrive un moment où l'on ne voit plus la formation d'un précipité quoiqu'il existe encore de l'acide sulfurique dans la solution et que pour précipiter cet acide sulfurique, il faut un excès de chlorure de baryum.

II. — Méthodes alcalimétriques directes

1° *Usage des sels de baryum.* — F. Mohr (4) ajoute un excès de carbonate de baryum en présence d'un courant d'acide carbonique, les sulfates alcalins se transforment en sulfate de baryum, les carbonates alcalins formés sont alors dosés au moyen d'une liqueur acide titrée.

Cette méthode suppose que l'on s'est débarrassé des carbonates, et ne peut être appliquée qu'aux sulfates alcalins.

Böhlig (5) a perfectionné la méthode de F. Mohr en opérant à l'ébullition pour éviter la solubilité du carbonate de baryum dans les liqueurs saturées d'acide carbonique. La méthode reste toujours inapplicable aux sulfates autres que ceux des métaux alcalins.

2° *Usage des sels de strontium.* — Rose (6) a indiqué la transformation complète du sulfate de strontium en carbonate par une digestion avec des carbonates alcalins.

F. Mohr et Classen, dans leur traité d'analyse chimique, indiquent une méthode fondée sur ce principe. La prise d'essai acidulée par l'acide chlorhydrique est traitée par du chlorure de strontium et additionnée d'un volume d'alcool égal au sien. Le précipité lavé est mis à digérer avec le carbonate de soude que l'on dissout ensuite dans un excès d'acide chlorhydrique titré. Cet excès est lui-même mesuré avec une liqueur de potasse titrée.

La solubilité du sulfate de strontium oblige d'effectuer les lavages avec une eau saturée de sulfate de strontium ; de là des causes d'erreurs assez fortes.

3° *Usage des sels de plomb.* — Le précipité de sulfate de plomb obtenu au moyen de l'azotate est lavé, transformé en carbonate par digestion au moyen du carbonate d'ammoniaque. Le carbonate de plomb obtenu, lavé, est dissous dans l'acide azotique titré, et l'excès d'acide mesuré à la soude titrée.

Ce procédé indiqué par F. Mohr et Classen (*loc. cit.*) présente les mêmes inconvénients que le précédent du fait de la solubilité du sulfate de plomb et, de plus, il ne peut être appliqué en présence de chlorures.

---

(1) Lunge. — *Journ. prakt. chem.* (1) t. XL. — (2) Meger. *Journ. prakt chemie.* (2) t. XLII. — (3) Houzeau. — *Comptes rendus*, L. XXXVII-109. — (3) Wildenstein. — *Zeitschr. f. analyt. chemie*, t. 452. — (3) Fresenius. — *Analyse chimique.* Haddock *Bulletin Société de Chimie.* 1880. — (4) Mohr et Classen. — *Traité d'analyse par liqueur titrée.* — (5) *Zeitsch. f. analyt. chemie*, IX-310. — (6) Rose. — *Poggendorfs Annalen.* CXV-284.

4° *Usage de baryte caustique.* — J. Grossmann (1) dans les dosages de sulfates de soude précipite l'acide sulfurique par la baryte caustique



$$Na^2O^4S + Ba(OH)^2 = 2\,NaOH + BaO^4S$$

l'excès d'hydrate de baryte est traité par un courant d'acide carbonique dont on chasse l'excès par l'ébullition. Sur une portion du liquide clair on titre alcalimétriquement la soude mise en liberté.

Ce procédé, présenté par Classen comme essentiellement allemand, a été donné en détail en 1877 à la Société de chimie par MM. Ferdinand Jean et H. Pellet. Ces chimistes ont même donné le moyen de doser l'acide sulfurique dans une liqueur pouvant contenir des sulfates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, en présence de chlorures et de nitrates alcalins ou alcalino-terreux.

D'après MM. Ferdinand Jean et H. Pellet (2) on neutralise exactement la solution chlorhydrique par la potasse ou par la soude diluée, puis un volume déterminé est traité par de l'hydrate de baryte, on ajoute de l'eau de seltz et on fait bouillir pour chasser CO^2 et insolubiliser la baryte, on filtre et le liquide provenant de la filtration est soumis à l'alcalimétrie. On obtient ainsi les sulfates alcalins.

Si on a du sulfate de chaux, on traite la prise d'essai par l'alcool qui précipite le sulfate de chaux, on traite le précipité lavé par le carbonate de soude à l'ébullition et on dose l'alcalinité restante.

Dans le cas d'un sulfate de magnésie, le traitement se fait comme pour le sulfate de chaux.

Si on désire l'acide sulfurique total, on traite comme pour les sulfates alcalins après un traitement par le carbonate de soude qui a séparé les carbonates de chaux et de magnésie. Ceux ci sont titrés à part.

Cette méthode est certainement de beaucoup la plus simple des méthodes alcalimétriques, mais elle a l'inconvénient de ne s'appliquer qu'aux sels alcalins.

5° *Transformation du sulfate précipité en sulfure.* — M. Linossier a donné en 1888 une méthode générale de dosage volumétrique des acides, et a appliqué cette méthode au dosage de l'acide sulfurique. Nous n'indiquerons que le principe, le lecteur trouvera le mémoire détaillé dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1888, p. 46.

On sépare l'acide de la dissolution en provoquant la formation d'une combinaison insoluble que l'on transforme en sulfure. Ce sulfure est titré alcalimétriquement avec une soude normale et l'orangé Poirrier comme indicateur. Dans le cas de l'acide sulfurique, l'auteur précipite cet acide par l'acétate de plomb, il filtre et lave le précipité avec de l'eau alcoolique, et le transforme en sulfure par l'hydrogène sulfuré.

Quoique l'orangé de méthyle soit un bon indicateur (3) pour les sulfures, et que ce soit le seul indicateur avec lequel il n'est pas nécessaire de faire bouillir la solution, nous ne croyons pas que la méthode puisse présenter des avantages sur celles que nous venons d'indiquer. Elle a de plus le défaut de toutes les méthodes basées sur l'usage des sels de plomb, c'est-à-dire qu'elle est inapplicable en présence de chlorures.

III. — Méthodes alcalimétriques indirectes

Nous désignons sous ce nom les méthodes qui sont basées sur la précipitation de l'acide sulfurique par un excès de réactif et où l'on détermine la quantité du réactif restant en dissolution.

1° *Charles Mohr* (4) précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum, en liqueur neutre ou tout au moins rendue faiblement acide par addition de carbonate de soude. L'excès de chlorure de baryum est traité par du carbonate d'ammoniaque ou de soude. Le précipité de sulfate et de carbonate de baryum est lavé d'une manière parfaite. Le carbonate dissous dans un excès d'acide titré est déterminé au moyen d'une liqueur alcaline titrée.

Ad. Clemm (5) a modifié le procédé en le rendant plus pratique ; il neutralise exactement la liqueur soumise à l'analyse, précipite par le chlorure de baryum, puis ajoute un volume d'une solution de carbonate de soude susceptible de précipiter exactement tout le chlorure de baryum employé. L'excès de carbonate de soude restant mesure donc la quantité d'anhydride sulfurique contenu dans la liqueur. On le détermine au moyen d'une liqueur acide.

2° *Böhlig* (6) traite la prise d'essai par du carbonate de baryte précipité en présence d'un courant d'acide carbonique ; les sulfates alcalins se transforment en bicarbonates et l'acide sulfurique se précipite. Les carbonates obtenus par ébullition sont dosés par un acide titré en excès et retour avec une liqueur alcaline.

---

(1) Grossmann. — *Chem. News*, XLI-114, *Berichte* XIII-824. — (1) F. Mohr et Classen. — *Analyse par liqueur titrée.* — (2) Ferdinand Jean et H. Pellet. — *Bulletin Société de chimie*, 1877-I, p. 203. — (3) R. Thompson. — *Chemical Society*, 1883, p. 682. — (4) Charles Mohr. — *Ann. der chem und Pharm.* XC, 165.

(5) *Blemm. Zeitsch. anal. chem.* IX-122, *Traité d'analyse chimique de Silva* publié par M. Engel. p. 389.

(6) Bohlig. — *Zeitsch. f. anal, chem.* IX, 310.

3° *Knöfler* (1) a donné une méthode alcalimétrique pour mesurer les sels terreux en solution qui permet de déterminer l'excès de baryum employé pour précipiter l'acide sulfurique, et par suite indique la quantité d'acide précipité.

Il rend la prise d'essai neutre en versant de l'acide chlorhydrique titré jusqu'au virage de l'orangé Poirrier, puis il fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, et rend sa liqueur neutre à la phénol phtaléine au moyen d'un carbonate de soude titré. L'acide sulfurique est précipité par du chlorure de baryum titré, le virage de la phtaléine indique que tout l'acide est séparé sous forme de sulfate de baryum; on ajoute alors un léger excès de chlorure de baryum que l'on détermine. Pour cela on traite par le carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline et dans le liquide filtré on détermine l'excès de soude avec une liqueur acide. Si on a employé des solutions s'équivalant exactement volume à volume, le nombre de centimètres cubes de soude employé retranché du nombre de centimètres cubes de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique mesure la quantité d'acide sulfurique de la prise d'essai.

Cette méthode exige quatre virages; elle comportera donc, dans ses résultats, les erreurs inévitables dues aux lectures que l'on aura faites. Nous ne croyons pas qu'elle puisse être employée avantageusement dans la plupart des cas. En outre, elle ne peut être employée en présence des sels ammoniacaux, la phénol-phtaléine donnant des résultats erronés dans ce cas.

Nous croyons utile de faire remarquer que les virages à la phénol-phtaléine en présence de carbonates doivent être faits à l'ébullition si l'on ne veut pas être gêné par l'acide carbonique qui peut rester en solution ou qui se dégage imparfaitement du liquide dans le cas des solutions concentrées.

IV. — Méthodes par précipitation a l'aide du chlorure de baryum et mesure de cet excès

1° *Wildenstein* (2) a proposé de rendre neutre la solution d'où l'on a précipité le sulfate, et de mesurer l'excès de chlorure de baryum au moyen du chromate de potasse, la fin de l'opération étant décelée par la coloration jaune du liquide; la couleur jaune du chromate de baryte qui reste plus ou moins en suspension gêne considérablement dans l'appréciation de la fin de l'opération. Wildenstein recommande de faire une première lecture puis d'ajouter un volume connu de chlorure de baryum et de faire une deuxième lecture qui servira à corriger la première. On pourrait ainsi multiplier les lectures à l'infini; si toutes sont entachées d'erreur, les résultats ne seront jamais exacts.

En opérant à l'ébullition (3) et en ajoutant un peu de chlorure d'aluminium le dépôt du sel de baryum se fait mieux.

Fleicher a modifié la méthode de Wildenstein afin de mieux déterminer la fin de l'opération, mais l'exactitude n'est obtenue qu'au détriment de la simplicité.

Brügelmann (4) a employé un filtre-siphon pour se débarrasser du précipité de chromate de baryte; cela ne nous paraît pas avantageux.

2° *Precht* (5) en opérant en liqueur acide transforme le chromate en bichromate qu'il traite par la soude pour faire passer la couleur du rouge au jaune, l'excès de chromate est ensuite mesuré avec un sel de fer et essais à la touche. Ce dernier procédé permet d'opérer avec des solutions troubles.

3° *H. Pellet* (6) se basant sur les observations de Hempel, Penny et Schwartz précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum, cet excès est lui-même précipité par une quantité de chromate de potasse équivalente à la quantité totale de chlorure de baryum employé. L'acide chromique restant en solution est ainsi proportionnel à la quantité d'acide sulfurique qui existait dans la prise d'essai. Dans le liquide filtré, Pellet dose l'acide chromique au moyen du chlorure ferreux et du permanganate de potasse titré.

Ce procédé a été indiqué plus tard par F. Mohr et Classen dans leur *Traité d'analyse* (3e édition française, 1888, p. 239.)

M. Quantin (7), directeur de la station agronomique du Loiret, dans un mémoire à la Société de chimie, a réclamé la priorité de ce procédé à la suite de l'apparition de l'édition française de Mohr. Son mode opératoire est peu différent de celui de H. Pellet; il met cependant en évidence la nécessité d'avoir des solutions de chromate et de chlorure qui s'équivalent d'une manière absolue. Il indique même les corrections à exécuter dans le cas où la solution de chromate est un peu plus forte que la solution de chlorure de baryum. Nous renvoyons le lecteur au mémoire original pour les détails.

---

(1) Knœfler. — *Lieb. ann.* t. 230, p. 345-367. *Soc. chimique*, 1836-2-511. — (2) Wildenstein. — *Zeitschr. f. analy. chemie*, I. 323. — (2) Fresenius. — *Analyse chimique.* — (2) F. Mohr et Classen. — *Traité d'analyse par liqueur titrée.* — (2) Silva. — *Loc. cit.* — (3) Fleicher. — *Journ. f. prackt. chem.* NEV. 918. — (4) Brügelmann. — *Zeitsch. f. anal. chem.* XVI-19. — (5) Precht. — *Zeitsch. f. anal. chem.* XVIII-251. — (6) H. Pellet. — *Bulletin de la Société de chimie*, 1876-2-251. — (7) Quantin. — *Bulletin de la Société de chimie*, 1889-1-21.

4° *F. Mohr et Classen* (1) ont signalé un procédé opératoire basé sur le même principe, mais l'acide chromique restant est titré au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude avec l'amidon comme indicateur.

Ce dernier procédé ne présente aucun avantage sur celui de MM. Pellet, Mohr et de M. Quantin, qui, d'après Mohr lui-même, ne peut être recommandé, car il exige trop de réactifs : trois solutions et un sel (Il ne faut pas oublier que lorsque Mohr parle du sel de fer, il l'emploie presque toujours en le pesant à l'état solide.)

Le procédé à l'iodure de potassium présente, même pour nous, un inconvénient grave : la réaction de l'acide chromique sur l'iodure ne se fait bien qu'à chaud, on est donc obligé de placer le liquide dans une fiole à digestion bouchée à l'émeri, et de porter le tout au bain-marie. L'iode mis en liberté par le chromate pourra donc être en partie perdu dans l'atmosphère du flacon. Dans tous les cas, il faudra opérer en liqueur très étendue, parce que la coloration du sel de chrome masque la fin de l'opération qui sera toujours difficile à saisir, puisque l'on examine la disparition d'une coloration, et cela en liqueur très diluée.

5° *Windisch* (2) dans le but de doser les sulfates contenus dans les eaux de brasseries a imaginé un procédé de dosage volumétrique à peu près identique à ceux que nous venons de signaler. Il précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum précipité lui-même par une quantité de chromate de potasse *exactement* équivalente à la totalité du chlorure de baryum employé. L'excès d'acide chromique proportionnel à l'acide sulfurique est titré au moyen de l'acide arsénieux et de l'iode.

x, étant le titre cherché en anhydrique sulfurique,
T, la lecture d'iode obtenue sur le 1/3 de la prise d'essai,
T_1, le titre de l'acide par rapport à l'acide arsénieux,
T_2, le titre du chromate de potasse par rapport à l'acide arsénieux.

$$x = 12\,\frac{T_1 - T}{T_1 \times T_2}$$

Ce procédé exige des liqueurs de chlorure de baryum et de chromate exactement équivalentes. La liqueur doit être acide avant l'adjonction du chlorure de baryum, puis exactement neutralisée au moment où on ajoute le chromate. De plus, Windisch sépare le précipité de sulfate et de chromate de baryte.

Ce dosage volumétrique devient ainsi à peu près aussi long à exécuter qu'un dosage en poids. Nous indiquerons plus loin comment nous l'avons modifié.

V. — Méthodes basées sur la précipitation a l'état de sulfate de plomb

1° *Levol* (3) est le premier qui a proposé l'usage des sels de plomb. Il verse une solution titrée de plomb dans la solution des sulfates à titrer, la fin de l'opération est indiquée par la couleur que prend l'iodure de potassium utilisé comme indicateur. Levol plaçait à l'origine l'iodure dans la prise d'essai ; mais on a reconnu que c'était là une mauvaise pratique, l'iodure étant décomposé très lentement par les sulfates alcalins, et la coloration produite par chaque goutte de liqueur de plomb ne disparaissant que lentement.

Pappenheim (4), d'après Mohr et Classen, aurait découvert cette méthode sans avoir eu connaissance des travaux de Levol. Il reconnaît la fin de l'opération à la touche.

Schwartz (5) a aussi modifié la méthode de Levol sans toutefois arriver à d'excellents résultats.

2° *Antony Guyard* (6) (Hugo Tamm), en faisant usage des mêmes réactifs, met dans la burette la liqueur à doser et verse la quantité de liqueur nécessaire pour décolorer un volume connu de solution d'acétate de plomb titrée, colorée au moyen d'une goutte d'iodure de potassium.

On peut encore précipiter l'acide par un excès d'acétate de plomb, cet excès étant mesuré au bichromate avec essais à la touche au moyen des sels d'argent. Dans la réaction du bichromate sur le sel de plomb, l'acide azotique mis en liberté viendrait gêner le dosage si l'on n'avait pas soin d'ajouter une certaine quantité d'acétate de soude comme l'indique M. Engel (7).

Tous les procédés basés sur l'action des sels de plomb ne peuvent être appliqués en présence de chlorures ; c'est là leur côté faible, car il y a bien peu d'analyses où l'on ne rencontre pas le chlore à l'état de combinaisons existant dans la prise d'essai, ou provenant de l'attaque de la substance à analyser.

---

(1) F. Mohr et Classen. — *Traité d'analyse par liqueur titrée.* — (2) Windisch. — *Moniteur Quesneville*, 1895, p. 301. — (3) Levol — *Bulletin de la Société d'Encouragement.* Avril 1853. — (4) Pappenheim. — *Traité d'analyse par liqueur titrée* de F. Mohr et Classen. — (5) *Zeitschr. f. anal. chem.* II, 392. — (6) *Moniteur Quesneville.* — 1882, page 780. — (7) *Traité d'analyse chimique* de R. Silva, publié par Engel.

VI. — Méthode Félix Marboutin

Nous précipitons l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, l'excès de baryte est ensuite précipité par une quantité de chromate *supérieure* à celle exigée par tout le chlorure de baryum employé, l'acide chromique restant dans la liqueur est oxydé par un volume connu de solution arsénieuse, l'excès d'acide arsénieux mesuré avec l'iode titré.

La lecture d'iode, obtenue dans le dosage d'une eau, retranchée de la lecture obtenue avec de l'eau distillée exempte d'acide sulfurique, donne le volume de liqueur d'iode équivalant à l'acide sulfurique de la prise d'essai.

Voici notre mode opératoire :

100 centimètres cubes de l'eau à analyser sont acidulés par de l'acide chlorhydrique, puis portés à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique. Cela fait, on baisse le feu de manière à porter le liquide à une température très voisine de l'ébullition, on verse goutte à goutte 30 centimètres cubes de chlorure de baryum, puis on laisse déposer douze heures dans une étuve à 40° environ pour que le précipité soit bien aggloméré. On neutralise à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque et on ajoute 30 centimètres cubes de chromate de potassium. La liqueur chauffée légèrement est complétée à 300 centimètres cubes après refroidissement.

100 centimètres cubes du liquide clair, prélevés au moyen d'une pipette, additionnés de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique au quart et de 5 centimètres cubes d'acide arsénieux sont chauffés légèrement, en agitant jusqu'à décoloration complète.

Dans le liquide neutralisé par du carbonate de potasse, on verse au moyen d'une burette la solution titrée d'iode avec l'amidon comme indicateur.

t, étant la valeur de un centimètre cube d'Iode en milligramme d'Iode.
n, le nombre de centimètres cubes d'iode employé avec 100 centimètres cubes d'eau distillée.
n', le nombre de centimètres cubes d'iode employé avec 100 centimètres cubes de l'eau à essayer.
x, le nombre de milligrammes d'anhydride sulfurique contenu dans l'eau.

$$x = 10\,(n - n')\,3t\,\frac{4 \times 80}{3 \times 4 \times 127}$$

Si la solution d'iode est exactement $\frac{N}{50}$ c'est-à-dire si 1 centimètre cube d'iode vaut 2 milligr. 54 d'iode

$$x = 16\,(n - n')$$

Les réactions mises en jeux dans l'analyse sont :



$$SO^4K^2 + BaCl^2 = SO^4Ba + 2\ KCl$$



$$BaCl^2 + CrO^4K^2 = CrO^4Ba + 2\ KCl$$



$$4\ CrO^4K^2 + 2\ As^2O^3 + 7\ SO^4H^2 = 3\ As^2O^5 + 2\left[Cr^2(SO^4)^3\right] + 4\ SO^4K^2 + 7\ H^2O$$



$$4\ I + As^2O^3 + 2\ H^2O = As^2O^5 + 4\ HI$$

Elles permettent de se rendre compte de la formule donnant la valeur de x.

Les solutions employées sont :

Chlorure de Baryum cristallisé. . . .	4 gr. 8 par litre environ $\frac{N}{50}$
Chromate de Potassium cristallisé . .	3 gr. 9 par litre environ $\frac{N}{50}$
Liqueur arsénieuse.	4 gr. 95 d'acide arsenieux par litre.

Dissoudre 4 gr 95 d'acide arsénieux dans de l'eau contenant 10 grammes de potasse, chauffer légèrement. Après refroidissement rendre la liqueur acide par l'acide sulfurique et faire un litre.

Liqueur d'iode : peser 2 gr. 54 d'iode bisublimé, dissoudre dans l'eau au moyen de 5 grammes d'iodure de potassium ; faire un litre et titrer en prenant un poids connu d'hyposulfite de soude.

M. Marcel Molinié, chimiste à l'Observatoire de Montsouris, a comparé cette méthode au dosage en poids que nous avons signalé. Le tableau suivant indique quelques-uns des résultats trouvés.

Comparaison du dosage volumétrique et du dosage en poids

Echantillons d'eau	Dosage en poids		Dosage volumétrique				
	prise d'essai	milligr. de SO^3 par litre	prise d'essai	Iode utilisé		1 cent. cube d'iode vaut en SO^3	milligr. de SO^3 par litre
				n	n'		
Drain de Garenne	200[3]	29	100	23,10	21,40	0,7625	29
Drain des Noyers	200	62	100	»	19,50	»	61
Puits Rougeaux	200	103	100	»	16,40	»	103
Creteil tubage nº 1	200	165	50	23,40	18,40	0,5600	168
Creteil tubage nº 2	200	290	50	»	14,80	»	289
Puits nº 68 Rue de l'Amiral Mouchez	200	532	25	24,80	16,30	0,5207	531
Puits. Ferme de Montarey .	100	748	25	23,40	12,30	0,5600	746

En faisant remarquer l'identité des résultats trouvés par les deux méthodes, nous nous plaisons à remercier M. Marcel Molinié du zèle avec lequel il a poursuivi la comparaison rigoureuse de ces deux méthodes.

Notre méthode présente sur les méthodes signalées l'avantage d'avoir une finale nette, de n'exiger *ni filtration, ni lavages*, de n'exiger qu'une liqueur titrée, de tenir compte de l'impureté possible des réactifs par la détermination de la lecture repère avec l'eau distillée. Elle donne des résultats absolument comparables à ceux que peut donner le procédé en poids et cela avec un gain de temps considérable que nous pouvons évaluer aux trois quarts du temps employé au dosage en poids.

Elle diffère de la méthode Windisch et des méthodes basées sur l'emploi des liqueurs de chlorure de baryum et de chromate de potasse, en ce qu'elle n'exige pas l'emploi de volume de chromate *exactement* équivalent au volume de chlorure de baryum employé. Nous mesurons, en effet, la différence des lectures faites sur une eau dépourvue d'acide sulfurique et sur l'eau en contenant. La valeur absolue de ces lectures nous est donc indifférente.

Notre méthode s'applique très bien à tous les dosages où l'acide sulfurique peut être isolé par la précipitation au moyen du chlorure de baryum. Nous devons néanmoins faire remarquer que dans le cas de liquides chargés de matières organiques (eau d'égouts) il faut se débarrasser d'abord de ces matières, la lecture d'iode étant dans ce cas trop forte d'une quantité variable avec la nature des matières organiques en présence. Lorsqu'il s'agit d'eau de sources, de rivières, de puits, ou de drainage, la méthode fournit d'excellents résultats.

M. Marcel Molinié a comparé les nombres obtenus par notre méthode aux nombres obtenus par la méthode Windisch. La difficulté d'obtenir des liqueurs de baryum et de chromate strictement équivalentes, dans cette dernière, l'a amené à déterminer les corrections résultant du fait de la non équivalence des liqueurs employées.

T_1 étant la valeur de l'acide arsénieux en iode
T_2 id du chromate en acide arsénieux
I la lecture d'iode dans l'analyse.

Le poids d'anhydrique sulfurique dans le procédé Windisch est donné par :

$$12\,\frac{T_1 - I}{T_1 \times T_2}$$

On a trouvé que :

1° 5 cc. acide arsénieux décolorent 25 cc. 2 de liqueur d'iode

d'où $T_1 = 25.2$

2° 10 cc. de chromate étendus dans 100 cc. d'eau et 10 cc. d'acide arsénieux, ont exigé 20 cc. 60 d'iode. 10 cc. chrome $= (25.2 \times 2) - 20.60$ ou 29.80 d'iode.

$$T_2 = \frac{5}{2} \cdot \frac{29.8}{25.2} = 2.956$$

3° Si l'on fait usage d'une liqueur d'iode qui ne soit pas exactement $\frac{50}{N}$, il faut ramener les lectures à être ce qu'elles seraient pour des liqueurs $\frac{50}{N}$, dans le cas présent le coefficient par lequel il faut multiplier les lectures est :

$$C = \frac{25.0}{25.2} = 0.992$$

4° de 30 cc. de chromate + 30 cc. de baryte complétés à 300 cc. avec de l'eau distillée, on prélève 100 cc. auxquels 5 cc. d'acide arsénieux sont ajoutés. La lecture d'iode indique 24 cc. 70 d'iode.

La différence $25.2 - 24.7 = 0$ cc. 5 mesure le 1/3 de la valeur de la différence qu'il y a entre les 30 cc. de chromate et les 30 cc. de baryum.

La formule devra s'écrire, en appelant x la correction à faire subir à la lecture

$$\left[(T_1 - I) - x\right] \frac{0.992 \times 12}{\frac{5}{2}\frac{29.8}{25.2}\,25.2}$$

$$\left(T_1 - I - x\right) \frac{0.992}{29.8}\,\frac{2}{5} \cdot 12$$

$$(25.2 - I - x)\,15.98.$$

MODIFICATIONS CHIMIQUES QUI S'ACCOMPLISSENT DANS LES FRUITS PENDANT LEUR ÉVOLUTION

Par **M. C. Gerber.**

Motif de ces recherches. — Si les échanges gazeux qui se produisent entre les plantes ordinaires ou les organes en voie de croissance et le milieu extérieur sont complètement connus depuis les travaux de MM. Bonnier et Mangin, il n'en est pas de même pour certaines parties de plantes tout à fait spéciales en raison de leur composition chimique : Je veux parler des fruits et en particulier des fruits charnus sucrés. Ces fruits charnus présentent des tissus très épais et de plus ces tissus sont gorgés de substances variées. Il était donc à prévoir que l'épaisseur même des tissus ainsi que les phénomènes chimiques nombreux qui se passent au cours de la maturation pouvaient influer sur les échanges gazeux. On pouvait par suite prévoir également que les variations observées dans les échanges gazeux aux diverses phases du développement et de la maturation des fruits permettraient de saisir le mécanisme d'un certain nombre de ces phénomènes chimiques. Les résultats obtenus que nous allons résumer prouvent que ces déductions sont justes.

Méthode adoptée. Classification des fruits charnus sucrés. — Les fruits charnus sucrés se laissent facilement grouper en trois catégories, suivant la nature des substances qui accompagnent la matière sucrée.

1° Fruits contenant des acides fixes (malique, tartrique, citrique) avant la maturation et ne se parfumant jamais. Dans cette catégorie rentrent un certain nombre de pommes, presque tous les raisins, beaucoup d'alkékenges, etc.

2° Fruits dépourvus d'acides fixes, mais contenant, au moment du blettissement, des éthers parfumés provenant de la combinaison d'un certain nombre d'acides volatils (formique, acétique, butyrique, valérianique, etc.) avec des alcools (éthylique, amylique, etc.). Tels sont les kakis, les bananes, les melons, etc.

3° Fruits contenant à la fois des acides fixes et des éthers parfumés. On doit ranger dans cette série la grande majorité des fruits indigènes : beaucoup de pommes et de poires, les prunes, les pêches, les abricots, les fraises, les framboises, les sorbes, les nèfles, etc., etc., et quelques fruits exotiques tels que les ananas, etc. Les fruits contenus dans cette troisième catégorie réunissent entre eux les principes contenus dans les fruits des deux premières ; l'étude de leurs échanges gazeux et l'interprétation du mécanisme des réactions chimiques sont donc très complexes. Aussi, allons-nous examiner tout d'abord les fruits des deux premières catégories. Les connaissances que nous aurons acquises alors nous permettront d'interpréter plus facilement les résultats obtenus avec les fruits de la troisième.

I. — Fruits contenant des acides fixes (malique, tartrique, citrique) avant la maturation et ne se parfumant jamais

Nous avons recherché tout d'abord comment dans ces fruits varie le quotient respiratoire, c'est-à-dire le rapport $\frac{CO^2}{O}$ du gaz carbonique dégagé à l'oxygène absorbé. Nous avons constaté qu'aux températures élevées, à 30° par exemple, ce quotient est supérieur à l'unité ; c'est déjà le contraire de ce qui se produit dans les plantes ordinaires. Mais il y a plus. D'après les recherches de MM. Bonnier et Mangin, ce quotient, dans les organes en voie de croissance, est non seulement inférieur à l'unité, mais il est invariable pour une espèce déterminée. Dans nos fruits, il varie, et cette variation se traduit par un abaissement graduel ; il devient même inférieur à l'unité à un moment donné.

Quelle est la cause de cette variation du quotient ? Il était naturel de penser que cette cause devait être la disparition d'une des substances contenues dans les fruits acides. En effet, l'analyse de ces fruits nous a montré que, au fur et à mesure que le quotient s'abaisse, les acides diminuent en quantité, le quotient le plus bas correspondant à la disparition complète des acides. Mais cela pouvait être une simple coïncidence, sans relation de cause à effet. Aussi avons-nous jugé nécessaire, pour préciser davantage ces indications, d'adopter une méthode permettant de dissocier les réactions chimiques qui se produisent dans les fruits, en étudiant la manière dont se comporte, sous l'influence de la vie, chacune des substances qu'ils renferment.

Pour cela, nous devions réduire au minimum la substance vivante, afin d'introduire le moins possible d'éléments étrangers et de nous placer presque dans les conditions d'une réaction chimique simple. Les spores des moisissures sont tout indiquées pour remplir ce but. Nous avons donc fait des cultures de ces champignons et nous avons pris en particulier le *Sterigmatocystis nigra*. Or, si on cultive cette moisissure dans le liquide de Raulin, ne contenant pas d'acides, le

quotient est en général ou inférieur ou au plus égal à l'unité ; mais qu'on remplace le saccharose par un des acides fixes (malique, tartrique ou citrique), immédiatement le quotient prend des valeurs très élevées (1,60 environ pour les acides citrique et malique, 2,40 environ pour l'acide tartrique). Ce fait, joint à la coïncidence que nous avons signalée précédemment, prouve bien que c'est à l'acidité des fruits qu'il faut attribuer les quotients élevés et que la diminution de la valeur de ces quotients est due à la disparition des acides. Nous pouvons ajouter, ce qui au besoin est une troisième preuve, que des oranges très jeunes, qui n'ont pas encore d'acides, offrent un quotient de plantes ordinaires.

On voit donc que les fruits ne se comportent de façon spéciale qu'autant qu'ils renferment des acides ; lorsque ces acides manquent, soit parce qu'ils n'ont pas encore apparu, soit parce qu'ils ont disparu, ces fruits rentrent dans le cas normal étudié par MM. Bonnier et Mangin.

Maintenant, à vrai dire, tous les faits que nous venons de relater sont surtout très nets dans les fruits où la masse acide représentée par la pulpe est en beaucoup plus grande quantité que la masse non acide (enveloppes, noyaux et graines) : tels sont les pommes, les raisins var. Sultanich, dépourvus de graines, les raisins var. Black maroco et Panse muscat à graines très petites, les oranges et les mandarines à zeste peu épais, etc. Au contraire, les quotients élevés sont beaucoup moins nets avec des fruits à graines très développées tels que les raisins var. Panse ordinaire, les nèfles du Japon où les graines comme l'on sait sont énormes, et avec d'autres fruits à zeste très épais tels que certaines oranges et certaines mandarines. Il peut arriver même que le quotient soit inférieur à l'unité (1) ; mais il suffit d'enlever le zeste ou les graines pour voir immédiatement apparaître le quotient $\frac{CO^2}{O}$ plus grand que 1.

Donc, à un moment donné, les acides ont disparu dans les fruits sur lesquels nous expérimentons. Que sont-ils devenus ? Trois hypothèses sont possibles :

1° Les acides se dédoublent en dégageant du gaz carbonique sans absorber de l'oxygène.

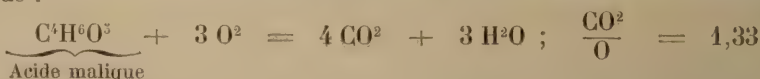
2° Les acides, empruntant à l'atmosphère une certaine quantité d'oxygène, se détruisent complètement en gaz carbonique et en eau.

3° Les acides, empruntant à l'atmosphère une certaine quantité d'oxygène, donnent naissance, d'une part à un corps plus oxygéné (gaz carbonique), de l'autre à des corps moins oxygénés (hydrates de carbone).

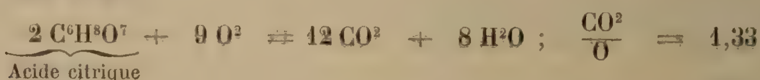
De ces trois hypothèses, les deux premières doivent être rejetées pour les raisons suivantes.

1re *hypothèse*. L'oxygène est indispensable à la destruction des acides. Voici une expérience qui le prouve. Une orange contenant de l'acide citrique étant placée pendant deux mois dans une atmosphère d'azote et de gaz carbonique, à une température élevée, n'a presque pas perdu d'acide.

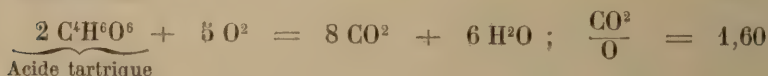
2e *hypothèse*. Lorsque les acides sont brûlés complètement en gaz carbonique et en eau, en empruntant à l'atmosphère l'oxygène nécessaire, les équations suivantes montrent que les quotients observés doivent être inférieurs à 1,33 pour les acides citrique et malique, à 1,60 pour l'acide tartrique :



$$\underbrace{C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique}} + 3\,O^2 = 4\,CO^2 + 3\,H^2O\ ; \quad \frac{CO^2}{O} = 1{,}33$$



$$\underbrace{2\,C^6H^8O^7}_{\text{Acide citrique}} + 9\,O^2 = 12\,CO^2 + 8\,H^2O\ ; \quad \frac{CO^2}{O} = 1{,}33$$



$$\underbrace{2\,C^4H^6O^6}_{\text{Acide tartrique}} + 5\,O^2 = 8\,CO^2 + 6\,H^2O\ ; \quad \frac{CO^2}{O} = 1{,}60$$

Or, fréquemment dans les fruits acides entiers, et surtout dans les mêmes fruits sectionnés, nous avons obtenu des quotients beaucoup plus élevés.

Il ne reste donc plus que la troisième hypothèse. Nous pouvons la confirmer de deux façons.

a) Dans les cultures de *Sterigmatocystis nigra* sur acide pur, on constate une formation de mycelium, c'est-à-dire d'hydrates de carbone, puisque ce mycelium est formé de callose ; en même temps, le quotient respiratoire est supérieur à 1,33 si nous prenons l'acide malique comme exemple ; donc, chaque fois que le quotient sera supérieur à 1,33, dans les pommes qui contiennent de l'acide malique, on pourra conclure à la formation d'hydrates de carbone aux dépens de cet acide ; or, nous avons obtenu souvent des valeurs supérieures à 1,33 avec ces fruits.

(1) Certaines expériences sur les raquettes de *Opuntia Ficus indica* nous ont permis d'établir que le quotient respiratoire, variable avec la température des plantes grasses, ne doit sa valeur gt inférieur à l'unité qu'à la faible teneur en acides de ces plantes et qu'il suffit de porter ces dernières à une température suffisamment élevée pour obtenir des quotients supérieurs à l'unité. Nous avons été ainsi amenés à rapprocher la respiration des plantes grasses de celle des fruits acides et à opposer ces deux respirations à celle des plantes ordinaires.

b) En cultivant le *Sterigmatocystis nigra* sur un mélange de sucre et d'acide, on observe aux températures élevées, en même temps que la formation d'hydrates de carbone (mycelium), un quotient primitivement très élevé, puis diminuant comme dans les fruits, mais longtemps supérieur au quotient d'oxydation complète des acides. Il se forme donc, dans le cas d'un mélange de sucre et d'acides, des hydrates de carbone ; il s'en forme aussi dans les fruits qui ne sont pour ainsi dire qu'un mélange de sucre et d'acides et qui offrent un quotient supérieur au quotient d'oxydation complète des acides.

II. — Fruits dépourvus d'acides fixes, mais contenant, au moment du blettissement, des alcools et des acides volatils

Examinons à présent les fruits de la seconde catégorie, c'est-à-dire les fruits ne contenant pas d'acides fixes, mais renfermant des éthers et prenons pour exemple le kaki, variété Zendji.

Ici, la marche des quotients est tout différente de celle observée chez les fruits précédents.

Au début en effet, à 33° comme à 20°, le quotient est inférieur à l'unité et il reste tel, variant à peine, tant que le fruit demeure ferme et dépourvu de parfum. Aussitôt que le blettissement commence, ce quotient s'élève et atteint bientôt les valeurs 2 ; 2,50 ; 3, valeurs bien supérieures à celles que nous avons trouvées pour les quotients des fruits acides.

Ici encore, pour nous rendre compte de la cause de ces variations, nous avons analysé le fruit et nous avons vu que, lorsque le quotient devient supérieur à l'unité, de l'alcool et des acides volatils apparaissent ; mais l'apparition de l'alcool nous indique que, à ce moment, il y a fermentation ; dès lors, voilà quelle est la cause de l'élévation au-dessus de l'unité du rapport $\frac{CO^2}{O}$: c'est que, en plus de la respiration, il y a fermentation ; le gaz carbonique produit par celle ci vient s'ajouter au gaz carbonique produit par la respiration ; et comme il n'y a pas d'absorption d'oxygène correspondant au gaz carbonique résultant de la fermentation, le quotient doit être élevé. Mais alors, ce quotient a une origine toute différente du quotient également supérieur à l'unité que nous trouvons dans la première catégorie de fruits. Pour préciser cette différence dans notre travail, nous avons appelé l'un : *quotient d acides*, et l'autre : *quotient de fermentation*. Tous deux sont supérieurs à 1, mais pour des raisons différentes.

Il reste à rechercher quelle est la cause de cette asphyxie. Elle est due aux transformations pectiques qui se passent dans les fruits au moment de leur blettissement. Tant qu'ils sont verts, ces fruits ne contiennent que de la pectose insoluble ; aussitôt que, comme on le dit vulgairement, le fruit tourne, la pectose des parois cellulaires se transforme en pectine et cette pectine, en se gonflant, comble les méats intercellulaires. L'air qui, jusqu'à ce moment, pouvait circuler facilement à travers ces méats, est obligé alors de se dissoudre dans la masse pectique pour atteindre les cellules ; la quantité d'oxygène qui arrive à ces dernières est beaucoup diminuée ; il en résulte une asphyxie partielle, et les cellules recherchent dans la fermentation de leur matière sucrée le complément d'énergie nécessaire à leur vie ; c'est en cela que consiste le blettissement.

Nos expériences nous ont permis d'établir également pourquoi ce blettissement ne se produit qu'à un moment déterminé ; c'est à cause de la présence du tannin. En effet, tant qu'il existe du tannin, le quotient est inférieur à l'unité, quelle que soit la température à laquelle le fruit est soumis, et il ne se produit ni acides volatils ni alcools : *le rôle du tannin est donc très important dans les fruits*. Mais alors, question analogue à celle des acides : que devient ce tannin ? Disparaît-il complètement par oxydation totale en gaz carbonique et en eau, ou forme-t-il des hydrates de carbone ?

Sur ce sujet, des expériences ont été faites autrefois par M. Chatin qui en avait conclu à la destruction du tannin par oxydation complète, tandis que Buignet attribuait à ce tannin la formation du sucre. Pour trancher la question, nous avons eu de nouveau recours à la méthode des cultures de moisissures sur milieu nutritif approprié. Nous avons fait une culture de *Sterigmatoceptis nigra* sur liquide Raulin ne contenant que du tannin comme carbone organique. Cette moisissure s'est développée abondamment, a formé une grande quantité d'hydrates de carbone en dégageant plus de gaz carbonique qu'elle n'absorbait d'oxygène. Par suite, nous pouvons dire que lorsque le tannin se transforme en hydrates de carbone, le quotient respiratoire est supérieur à l'unité. Puisque, avec nos fruits, nous n'avons jamais pu obtenir qu'un quotient inférieur à l'unité, tant qu'il y avait du tannin, nous devons conclure que le tannin disparaît dans les fruits, par oxydation complète, sans donner naissance à des hydrates de carbone, et ainsi se trouvent confirmés les résultats de M. Chatin.

III. — Fruits contenant a la fois des acides fixes et des éthers parfumés

Il reste donc la troisième catégorie, qui représente l'ensemble des deux premières, puisque les fruits contiennent à la fois des acides fixes et des alcools ainsi que des acides volatils.

Nous avons étudié surtout les sorbes, les nèfles (*Mespilus germanica*), les prunes, les prunelles (*Prunus spinosus*) et les ananas.

Considérons en premier lieu les sorbes.

Nous avons expérimenté sur des sorbes non mûres et sur des sorbes mûres.

Les sorbes non mûres ont été placées, les unes à 33°, les autres à 0° ; les résultats obtenus ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Ainsi, à 33°, les quotients respiratoires ont été, au début, supérieurs à l'unité, comme dans le cas des fruits à acides fixes ; également comme dans ce cas, le quotient a diminué en même temps que les sorbes mûrissaient, puis il est devenu inférieur à 1 ; mais, tandis que dans les fruits de la première catégorie, le quotient devient alors fixe, dans les sorbes on voit bientôt le quotient se relever, puis dépasser l'unité, tandis que les sorbes blettissent, deviennent brunes et prennent une légère odeur d'acétate d'éthyle. Si, comme nous l'avons dit, on admet que les sorbes représentent la réunion des fruits des deux catégories précédentes, on voit de suite ce qui se passe, les faits sont faciles à interpréter. Dans la première période, les sorbes doivent renfermer des acides fixes qui vont diminuant de quantité ; mais plus tard, deuxième période, les sorbes se comportent comme les kakis : des acides volatils et des alcools ont apparu. En fait, si on analyse le fruit, on trouve aux deux périodes ces différentes substances : acides fixes d'abord, alcools ensuite.

Nous avons fait aussi, avons-nous dit, des expériences sur des sorbes non mûres, à une température de 0°. Or, ici, dès le début, le quotient est inférieur à l'unité et va en augmentant pour devenir supérieur : c'est le quotient de fermentation. Donc, des deux périodes précédentes, nous n'avons que la seconde, et cela, parce que, à la température de 0°, les acides fixes ne peuvent pas servir d'aliment au protoplasma, ainsi que nous l'avons établi par des cultures de moisissures. Aussi constate-t-on à l'analyse que l'acidité du fruit n'a pas diminué.

Quant aux sorbes mûres, bien entendu, elles ne nous ont offert que la seconde période, parce que nous les avons cueillies au moment où les acides fixes avaient disparu.

Les nèfles nous ont donné les mêmes résultats que les sorbes. Cependant ces résultats sont moins nets, par suite de la présence des nucules ; mais, en enlevant ces derniers, nous obtenons les mêmes faits que pour les sorbes. Enfin, avec les prunes, nous avons trouvé des résultats identiques. Signalons cependant que la période de fermentation dure beaucoup plus longtemps, les cellules de celles-ci s'adaptant mieux à la vie sans air que les cellules des sorbes et des nèfles. Même remarque pour les prunelles, certaines pommes et poires et les ananas.

Cette fermentation que nous avons observée dans les fruits de la seconde et de la troisième catégories est-elle semblable à la fermentation alcoolique déterminée par la levure de bière ; ne se rapproche-t-elle pas plutôt des fermentations étudiées récemment par M. Perdrix et par M. Grimbert ? On pourrait incliner vers cette seconde hypothèse, d'autant que la fermentation du bacille amylozyme de M. Perdrix, par exemple, produit, à côté de l'alcool ordinaire, une certaine quantité d'alcool amylique et des acides volatils comme dans nos fruits. Mais cette fermentation est caractérisée par la production d'hydrogène, alors que ce gaz n'accompagne pas l'anhydride carbonique dégagé pendant la fermentation due à la levure de bière. L'existence ou l'absence de cet hydrogène dans les gaz dégagés par les fruits nous permettrait donc de nous prononcer.

Or, nous n'avons jamais constaté d'hydrogène dans les gaz émis par nos fruits. Nous sommes donc en droit de supposer que la fermentation des fruits est une fermentation alcoolique semblable à celle produite par les cellules de la levure de bière ; elle est produite par les cellules mêmes du fruit, car nous n'avons jamais pu constater la présence de globules de levure dans l'intérieur des fruits.

On sait que MM. Lechartier et Bellamy ont étudié la façon dont se comportent des fruits placés dans une atmosphère dépourvue d'oxygène ; ils ont constaté la formation d'alcool par les cellules de ces fruits. L'étude que nous venons de faire des fruits des deux dernières catégories montre que, grâce aux transformations pectiques, la majeure partie des fruits se trouvent, à une certaine période de leur existence, placés à peu près dans les mêmes conditions que les fruits de ces savants et se comportent de la même façon.

Conclusions

Ainsi donc, il résulte de notre étude que :

1° Les acides disparaissent dans les fruits en dégageant plus de gaz carbonique qu'ils n'empruntent d'oxygène à l'atmosphère. — Ils forment des hydrates de carbone.

2° Les tannins disparaissent au contraire alors que le quotient respiratoire des fruits est inférieur à l'unité. — Ils ne forment pas d'hydrates de carbone. — Tant qu'ils existent, les fruits ne blettissent pas.

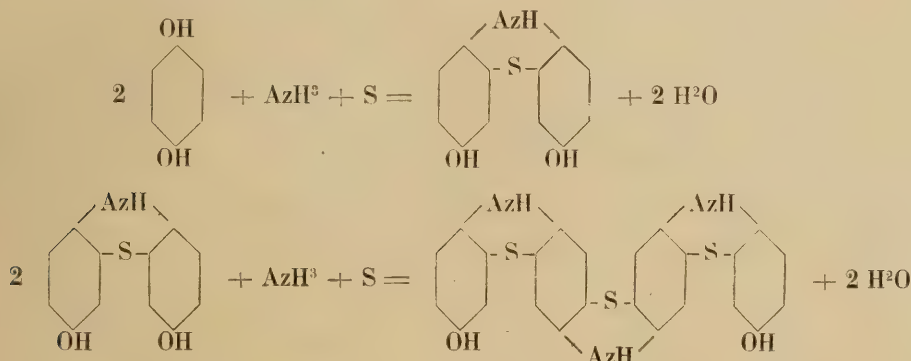
3° Aussitôt les tannins disparus, le blettissement survient, c'est-à-dire qu'on observe de suite la transformation pratique des parois cellulaires ; il s'ensuit : l'obstruction des méats intercellulaires, l'asphyxie, la fermentation alcoolique et la formation d'éthers parfumés ; en même temps, le quotient respiratoire devient supérieur à l'unité ; c'est le *quotient de fermentation* qui diffère essentiellement du quotient également supérieur à l'unité observé pendant la disparition des acides et qu'on appelle *quotient d'acides.*

NOUVEAUX COLORANTS SUBSTANTIFS SULFURÉS

Par **M. R. Vidal.**

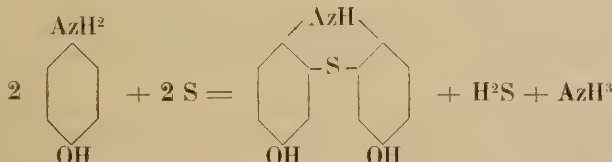
Au premier juillet 1893, je déposai un brevet relatif à la fabrication de matières colorantes substantives noires pour coton résultant de l'action du soufre sur l'hydroquinone en présence d'ammoniaque.

La réaction qui a lieu dans ce cas se divise en deux phases.



Dans la première phase de la réaction il se produit de la paradioxythiazine et de l'eau. Cette paradioxythiazine ou Thionol de Bernsthsen se condense en présence d'ammoniaque pour donner de l'eau et de la paradioxytétraphènetrithiazine.

A quelque temps de là, la Société des matières colorantes de Saint-Denis déposa un brevet pour l'obtention de colorants noirs directs pour coton par l'action du soufre sur le paramidophénol. Cette réaction dépendant absolument de mon premier brevet s'écrit ainsi qu'il suit :



La seconde phase de cette réaction se trouve être identique à la seconde phase de la réaction du soufre et de l'ammoniaque sur l'hydroquinone.

La première partie qui donne lieu à la formation du thionol a été brevetée précédemment par MM. Boas et Boasson.

Cette réaction qui est très générale peut s'appliquer à tous les dérivés disubstitués ou trisubstitués de la benzine et de la naphtaline qui ont deux fonctions amidées ou une fonction amidée et une fonction hydroxilée situées en para.

Ce sont des colorants se dissolvant en vert dans les sulfures alcalins, en jaune dans les solutions acides de métabisulfites alcalins, et teignant dans le premier cas directement les fibres végétales en vert foncé qu'un oxydant tel que le bichromate de potasse en solution acide fait virer au noir intense ; dans le second cas, les fibres animales telles que la soie et la laine en jaune verdâtre virant par un oxydant également au noir intense.

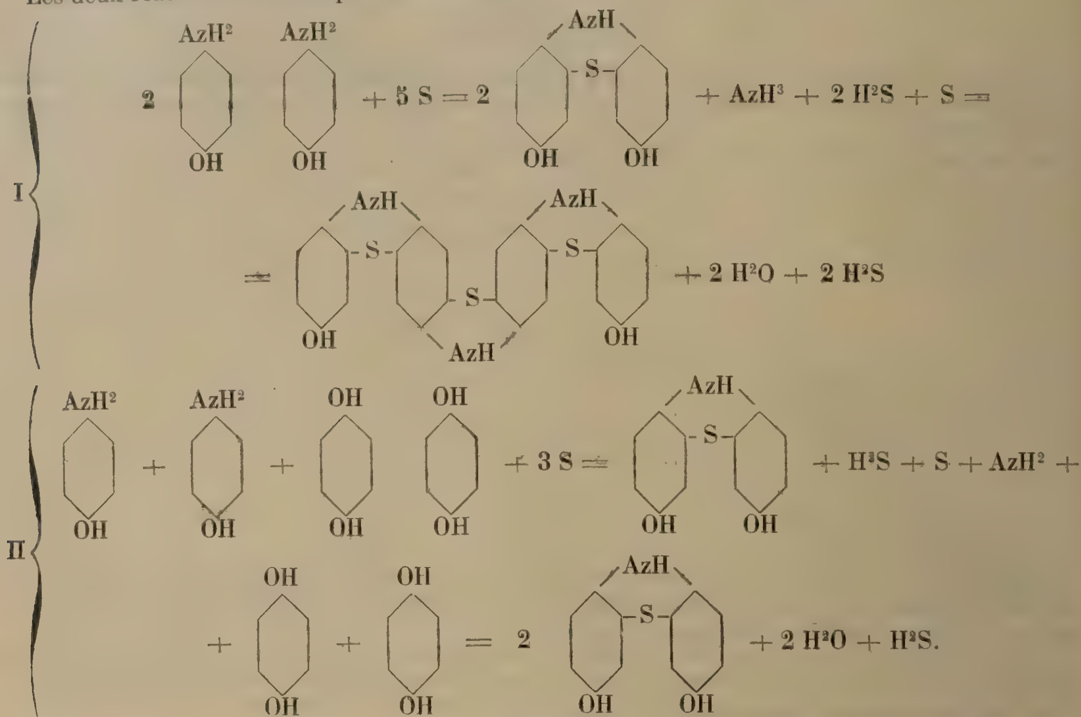
Ces couleurs d'une solidité exceptionnelle à l'air et au lavage paraissent susceptibles d'applications considérables et peuvent remplacer avantageusement dans les divers cas le noir d'aniline et le noir au campêche. Elles jouissent de la propriété de servir de mordant pour les couleurs basiques d'aniline dont elles épuisent complètement les solutions et de ce fait présentent un grand intérêt pour la teinture du velours coton.

Les diverses preuves qui militent en faveur de la formule de constitution que j'ai assignée au noir de thionol sont les suivantes :

1° Si je chauffe du paramidophénol en présence de soufre seul, j'obtiens à côté d'une très faible proportion de thionol une quantité considérable de colorant soluble en vert dans les sulfures alcalins et teignant en cet état le coton. Les teintures ainsi faites foncent à l'air et par passage en bain oxydant donnent des noirs violacés intenses. Si je remplace dans la réaction précédente la moitié du paramidophénol par une quantité équivalente d'hydroquinone, un fait

remarquable se produit. Dans les résultats de la réaction le colorant noir a disparu complètement, on trouve seulement le thionol :

Les deux réactions sont comparativement :



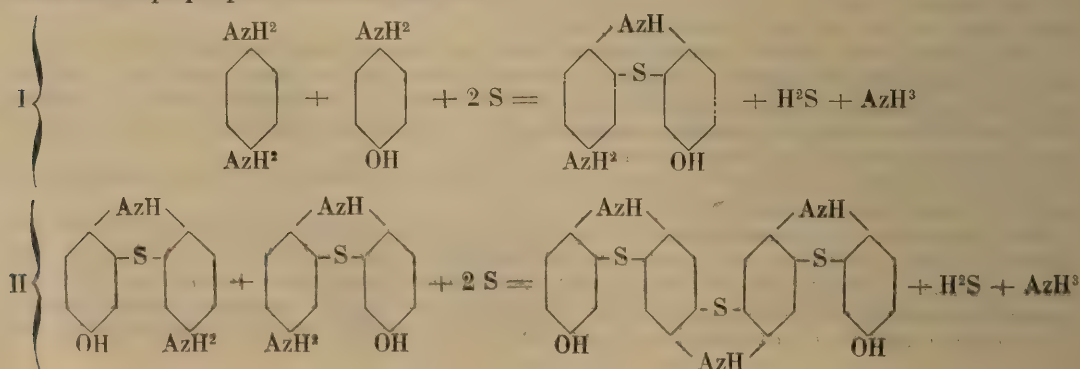
Cette réaction indique nettement quelle est l'action du soufre en présence d'ammoniaque sur le thionol : les deux noyaux hydroxiles, chacun pris dans une molécule de thionol, sont remplacés par AzH servant de lien commun aux deux noyaux thionol, et un S vient se mettre en ortho par rapport à AzH.

La meilleure preuve de ce fait, c'est que la précédente réaction ne s'accomplit ni avec le soufre seul ni avec l'ammoniaque seule ; en effet, le thionol chauffé en présence d'ammoniaque seule ou de soufre seul ne se condense pas.

2° La seconde preuve apportée en faveur de la formule assignée au noir de thionol est la suivante : La paraphénylène diamine et le paramidophénol en quantités égales, chauffés en présence de soufre, ne réagissent pas chacun pour leur compte en donnant un mélange de thionine et de thionol, de noir de thionine et de noir de thionol, mais bien de la thionoline en très fortes proportions et du noir que je suppose résulter de la condensation de deux molécules, l'une de thionine, l'autre de thionoline, attendu que, comme caractères physiques et chimiques, il diffère nettement du noir de thionol et du noir de thionine.

La thionoline, dont les caractères concordent exactement avec ceux décrits par Bernsthsen, chauffée seule en présence de soufre, se condense pour donner un noir parfaitement identique avec le noir de thionol.

Ce fait s'explique par la réaction suivante :



3° En troisième lieu la condition de formation de noir par l'hydroquinone seule en présence de soufre et d'ammoniaque vient s'ajouter aux preuves ci-dessus apportées en faveur de la formule assignée au nouveau colorant noir.

En effet, si l'on chauffe de l'hydroquinone soit avec du soufre seul, soit avec de l'ammoniaque seule, le thionol et le noir qui se forment successivement dans la réaction où ces deux agents sont mis en jeu ne se produisent ni l'un ni l'autre ; on obtient des produits jaunâtres ou brunâtres qui n'ont aucune valeur tinctoriale.

D'autres faits s'ajoutent encore à ceux décrits ci-dessus : notamment la formation, dans des conditions de température suffisante et avec des proportions de soufre un peu plus considérable, d'un noir différent du noir de thionol qui est obtenu lorsqu'on fait réagir le soufre sur un mélange d'amidophénol et de paraphénylène diamine. Ce colorant teint le coton non mordancé en noir bleu d'une très grande intensité et s'oxyde spontanément à l'air. Il constitue probablement un noir de thionine.

Ce dernier, obtenu par chauffage de la para-phénylène diamine en présence de soufre,constitue un produit très peu soluble et même tout à fait insoluble dans le sulfure de sodium. Toutefois, dans certains cas, j'ai obtenu un noir de thionine parfaitement soluble ; j'attribue cette insolubilité à une condensation plus avancée qui doit se produire en présence du soufre, la fonction amido dont est doublement pourvue le noir pouvant encore jouir de la propriété d'amener une condensation plus avancée en présence de soufre.

Il est à présumer que, dans ce cas, la condensation même de la molécule est un obstacle à sa solubilité dans les dissolvants ordinaires de nos nouveaux colorants. J'ai noté toutefois, dans cette réaction, la présence d'une certaine quantité de thionine que j'ai isolée.

Il est un autre fait que je tiens à signaler, car il paraît en quelque sorte s'ajouter à la série de preuves que j'ai apportées en faveur de la constitution que j'attribue à mes nouveaux colorants.

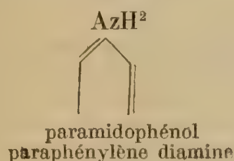
Dans la fabrication du noir de thionol on n'isole pas le paramidophénol pour le mettre en réaction avec le soufre, on se contente d'ajouter ce dernier corps à la masse qui résulte de la réduction de l'oxyazobenzol ou du paranitrophénol par le sulfure de sodium.

Si, dans des conditions analogues, on fait réagir le soufre sur le mélange qui provient de la réduction du benzol azo-α-naphtol par le sulfure de sodium, on n'observe pas la formation d'un colorant noir, mais bien la réduction de ce produit avec dégagement d'aniline comme dans le cas de l'oxyazobenzol et formation d'un composé qui, isolé de la masse de sulfure, se dissout en vert dans les alcalis, en jaune rougeâtre dans les acides, est éminemment transformable par l'action oxydante de l'air en produit brun insoluble et paraît présenter les caractères de l'amidonaphtol 1-4.

L'addition du soufre à la masse brute de réduction n'apporte aucune modification au produit formé. De même, le soufre chauffé avec le produit isolé n'a donné lieu à aucune action.

Il semblerait résulter d'essais similaires faits sur des composés disubstitués du naphtalène, mais dans lesquels les substitutions sont placées chacune dans un noyau différent, que la réaction qui ne s'accomplit pas avec les corps naphtaléniques disubstitués dans le même noyau, tels que les amidonaphtols 1-4, 1-2, la naphtène diamine 1-4, s'accomplit parfaitement avec les dioxynaphtalines 2-6 et 2-7, substituées dans des noyaux différents.

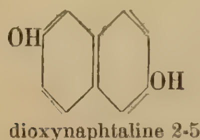
On peut conclure des faits précédents que, pour que la condensation thiazinique ait lieu, il est nécessaire que les deux positions ortho du carbone qui comporte la fonction dans laquelle doit s'opérer la condensation soient libres. Ainsi, en observant les schémas comparatifs des corps donnant la réaction thiazinique et des composés qui ne la donnent pas, on peut très bien se rendre compte du fait que nous signalons :



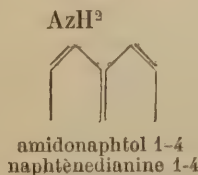
paramidophénol
paraphénylène diamine



dioxynaphtaline 2-7



dioxynaphtaline 2-5



amidonaphtol 1-4
naphtènedianine 1-4

CORPS GRAS. — CIRES. — RÉSINES

Sur les cires d'abeilles et leur falsification.

Par **M. R. Glode Guyer.**

(*Pharmaceutical Journal*, IV, n°s 1375 et 1378).

L'importance de la cire d'abeilles en pharmacie est aujourd'hui suffisante pour que sa composition et sa vente aient fait récemment l'objet de règlements spéciaux en Angleterre. Ces règlements, adjoints au « Décret général concernant les matières alimentaires et médicamenteuses » ont eu pour effet d'amener en justice un certain nombre de pharmaciens peu scrupuleux qui vendaient, sous le nom de cires d'abeilles, des mélanges où la paraffine entrait pour une forte proportion. Voici la composition de quelques-uns de ces produits :

	Cire jaune	Cire blanche	Paraffine
1	60	—	40
2	—	75	25
3	—	30	70
4	40	—	60
5	—	50	50
6	50	—	50
7	—	62	38
8	—	20	80

La cire d'abeilles, de même que toutes les huiles fixes, est en effet l'objet de falsifications très variées. Autrefois, on se bornait à l'additionner de farine, de matières terreuses, d'oxyde de fer, etc. Ces substances se rencontrent encore en petites quantités dans la cire d'abeilles, mais proviennent surtout des impuretés naturelles que l'on recueille avec la cire elle-même. En aucun cas, on ne saurait donc les considérer comme des adultérants ou des charges. En fait, la falsification de la cire d'abeilles consiste aujourd'hui à l'additionner d'autres cires de moindre valeur et dont l'identification présente parfois de réelles difficultés. Classer ces adultérants est chose à peu près impossible en raison même de leur nombre et de leur variété. L'essentiel est donc de rechercher les propriétés analytiques de la cire pure et de leur comparer les caractéristiques fournies par les différents types de cires commerciales. On établira ainsi quelques termes de comparaison qui permettront de retrouver dans la majeure partie des cas les adultérants les plus usuels.

Point de fusion. — Différentes méthodes ont été proposées pour la détermination de cette caractéristique. Elles ne sont toutes, à vrai dire, que des modifications d'un seul procédé.

La méthode indiquée par la pharmacopée anglaise consiste à introduire la cire fondue dans un tube capillaire, puis, après solidification, à refondre cette cire au bain d'huile et à noter le point de fusion. La pharmacopée anglaise néglige d'indiquer la condition la plus essentielle de cette opération, à savoir que l'essai ne doit être fait que plusieurs heures après la solidification. On sait en effet que la cire récemment fondue possède un point de fusion bien inférieur à celui de la cire normale.

Le meilleur moyen de déterminer le point de fusion au moyen du tube capillaire est de suivre exactement les instructions publiées à ce sujet par l'*Association hongroise des chimistes analystes.* On commence par fondre la cire et la faire passer dans un long tube capillaire en verre. On scelle l'extrémité inférieure que l'on fixe au réservoir d'un thermomètre, de telle sorte que la colonne de cire corresponde au réservoir à mercure. Au bout de vingt-quatre heures, on introduit le thermomètre dans un tube à essais rempli de glycérine et l'on chauffe graduellement jusqu'à fusion. Ce mode opératoire conduit à des résultats très exacts.

La méthode de Pohl est une des plus simples. Elle consiste à plonger le thermomètre dans la cire fondue, de façon à recouvrir le réservoir d'une couche mince de cire qu'on laisse refroidir. Au bout de six heures, on introduit le thermomètre dans un long tube à essais que l'on chauffe graduellement au-dessus d'une plaque de tôle disposée sur un bec Bunsen. Au moment où la cire se liquéfie et forme une gouttelette à l'extrémité inférieure de la tige, on note la température.

D'après Redwood, au lieu de plonger le thermomètre dans la cire fondue, on fond une petite quantité de cette cire sur du mercure que contient une capsule de porcelaine. Dans le mercure plonge un thermomètre. Il suffit de noter la température à laquelle la cire se répand en une mince couche transparente.

Pour les déterminations très exactes, on emploiera la méthode de Bunsemann (1). Cet auteur emploie un tube en verre mince qui porte vers le milieu un renflement et dont une des extrémités est étirée en pointe fine. On commence par placer dans le renflement un petit fragment de cire et l'on chauffe avec précaution jusqu'à ce que la substance paraisse adhérer aux parois du renflement. Au bout de quelques heures, on fixe un thermomètre le long du tube et l'on chauffe l'ensemble de l'appareil aussi lentement que possible. On note la température lorsque la cire commence à quitter la paroi du renflement. C'est ce point que Bunsemann appelle « commencement de fusion ». On note une seconde fois la température lorsque la substance commence à pénétrer dans le tube capillaire. C'est la « fusion complète ».

Comme nous l'avons dit, cette méthode ne doit être employée que pour les déterminations tout à fait précises. En pharmacie, on se servira évidemment de la méthode officielle en observant les recommandations indiquées ci-dessus. Enfin, pour les essais courants, on donnera la préférence à la méthode de Pohl qui donne des résultats suffisamment précis.

Essai de Maumené. — L'essai calorifique de Maumené consiste à noter l'élévation de température produite par l'addition d'acide sulfurique concentré à la cire. De nombreuses recherches ont été faites sur cette propriété curieuse que la cire d'abeilles partage avec toutes les huiles fixes. Mais les résultats que l'on obtient sont tellement variables que l'on ne saurait attribuer à cet essai la moindre utilité pratique.

Densité. — Pour la détermination de cette donnée essentielle, il existe un grand nombre de méthodes différentes. Mais elles reposent presque toutes sur l'emploi d'appareils de construction assez compliquée, en sorte que je m'abstiendrai d'en parler. Par contre, il existe un certain nombre de méthodes qui peuvent être exécutées sans l'emploi d'appareils spéciaux. Je citerai les deux plus importantes :

1° La méthode généralement décrite dans tous les traités de physique pour la détermination de la densité des substances plus légères que l'eau et insolubles dans ce milieu. Elle est trop connue pour que je la rappelle ici.

2° La méthode Hager, qui consiste essentiellement à déterminer la densité du liquide dans lequel la cire est maintenue en suspension.

Cette dernière méthode est d'une exécution extrêmement simple. On fond la cire à une douce chaleur et on la fait couler d'une faible hauteur dans de l'alcool à 70 %. Avec un peu d'habitude, on arrive à obtenir ainsi la cire sous forme de perles qu'on laisse se solidifier complètement.

On place alors ces perles dans de l'alcool dilué ; puis on ajoute de l'alcool plus fort ou plus faible jusqu'à ce que les perles de cire se trouvent en équilibre dans le liquide à la température de 15°5 C.

Il est essentiel que les perles soient parfaitement solidifiées, sinon l'erreur peut être notable. Voici, par exemple, un double essai dû à Dietrich (2) :

	Densité
Perles récemment formées	0,961
Perles après 24 heures	0,964

En prévision de cette erreur possible, Chattaway et Allen (3) préfèrent découper la cire en petits cubes et les brossent avec une brosse humide avant immersion, afin d'empêcher l'adhérence des bulles d'air.

La densité de la cire est donc égale à celle du liquide qui la tient en suspension et qu'il est facile de déterminer par les méthodes usuelles.

L'alcool doit être dilué quelque temps avant l'expérience, afin que les bulles d'air aient le temps de se dégager. On emploie généralement trois alcools de densités respectivement égales à 0,975, 0,965 et 0,955. On place d'abord les perles dans l'alcool n° 2, et l'on ajoute graduellement de l'alcool n° 1 ou n° 3 jusqu'à ce que les perles se tiennent en équilibre.

Solubilité. — La solubilité de la cire est également un point d'assez grande importance. Elle est soluble dans l'éther à 22° C., insoluble dans l'alcool froid et complètement soluble dans l'alcool bouillant. Le chloroforme froid dissout 25 % du poids de la cire ; à chaud, la dissolution est complète.

Essais chimiques

Détermination des acides libres. — La cire d'abeilles contient de l'acide cérotique qui est soluble dans l'alcool bouillant et peut être neutralisé par un alcali. On tire parti de ce fait, dans l'analyse, pour déterminer la pureté de la cire. La cire pure contient, en effet, 12 à 16 % d'acide cérotique, et cette proportion est à peu près invariable. Si la cire était pure, il serait extrêmement simple de calculer la proportion d'acide cérotique qu'elle renferme ; mais comme elle est, en général, falsifiée avec d'autres substances contenant un acide libre, le résultat de cet essai n'indique que l'*acidité libre* de la cire, exprimée en milligrammes de KOH nécessaires pour

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1885, p. 535. — (2) *Pharm. Jour.*, [3], X, 1887. — (3) *Analyst*, décembre 1886.

neutraliser les acides libres contenus dans 1 gramme de cire. C'est ce que l'on appelle l'*indice d'acidité libre.*

Pour déterminer ce facteur, on opère sur 5 à 10 grammes de cire que l'on fait bouillir avec 50 à 100 centimètres cubes d'alcool jusqu'à fusion complète. On maintient le liquide bouillant, et l'on titre à la potasse en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Il est nécessaire de maintenir la solution très chaude, sinon l'acide cérotique se sépare sous forme de cristaux. En pratique, on emploie la potasse 1/4 normale de préférence à la potasse normale. Quelques auteurs conseillent l'emploi de potasse alcoolique ; mais c'est là un point sans grande importance.

Indice de saponification (ou indice de Kœttstorfer). — Cet essai, l'un des plus importants, a pour but de déterminer la quantité de potasse nécessaire à la saponification intégrale de la cire. L'essai précédent ne donnait que la quantité de potasse nécessaire à la neutralisation des acides libres solubles dans l'alcool. L'essai actuel permet de déterminer en outre la portion acide insoluble (myricine). Cet éther (palmitate de myricine) n'est pas saponifié par la potasse aqueuse ; il l'est au contraire par la potasse alcoolique.

On opère de la façon suivante. On place environ 10 grammes de cire dans une fiole de 500 centimètres cubes de capacité, et l'on ajoute 50 centimètres cubes de potasse normale alcoolique. On relie la fiole à un réfrigérant ascendant, et l'on fait bouillir pendant plusieurs heures. Lorsque la saponification est complète, on titre à la potasse normale en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Il faut maintenir le liquide chaud pendant le titrage. En pratique, il est préférable de faire simultanément un essai « à blanc » en ayant soin d'employer la même quantité de potasse alcoolique et de la titrer avec le même acide. En effet, la potasse, étant en solution alcoolique, son titre est sujet à de notables variations ; il est donc nécessaire de déterminer ce titre au moment même où l'on fait l'essai de la cire.

On calcule l'indice de saponification de même que l'indice d'acidité libre, en milligrammes de potasse pour 1 gramme de cire.

Voici quelques résultats fournis par Lewkowitsch :

Substances	Point de fusion	Densité	Indice d'acidité libre (a)	Indice d'éthérification (b)	Indice de saponification	Rapport $\frac{b}{a}$	Indice d'iode	Indice de brome
Cire d'abeilles. . .	63°	0,963	16,5-20	71,8-75	87,8-96,7	3,75	—	—
Cire de Carnauba .	88°-84°	0,990	4	75	79	—	13,5	33,5
Cire du Japon. . .	51°	0,977	20	200	220	10	4	—
Paraffine	52°-55°	0,903	0	0	0	0	—	—
Cérésine	61°-78°	0,918-0,921	0	0	0	0	—	—
Acide stéarique . .	69°	0,969	195	0	195	0	—	—
Spermaceti	43°-49°	0,960	2	128	128	—	108	—

Cires d'abeilles	Point de fusion	Auteurs	Densité	Auteurs	Indices			Auteurs
					Acidité libre	Ethérification	Saponification	
Cire jaune . .	62	Schœdler	0,965	Hager	20	75	95	Hübl
	64	Lepage	0,065	Hager	16,8	71,8	87,8	Hübl
	68	Allen	0,956	Röttger	20,1	75,6	96,2	Dietrich
	62	Thorpe	0,963	Dietrich	19,02	—	—	Buisine
	64	—	0,963	Allen	20,6	—	—	—
Cire blanche.	69-70	Lepage	0,964	Dietrich	18,6	71,8	90,4	Dietrich
	65	Barford	0,968	Dietrich	—	72,8	91,4	Dietrich
	63-64	Schœdler	0,973	Schœdler	—	—	105	Buisine
	63-64	—	—	—	—	—	115	Buisine

Indice d'éthérification. — L'indice d'éthérification exprime le nombre de milligrammes de potasse normale nécessaires pour saponifier les éthers neutres contenus dans 1 gramme de cire. En déterminant l'indice d'acidité, on a déjà évalué la portion de la cire soluble dans l'alcool bouillant, c'est-à-dire l'acide cérotique. En déterminant l'indice de saponification, on a évalué à la fois la portion soluble et la portion insoluble (acide cérotique et myricine) en supposant bien entendu que la cire soit pure. L'indice d'éthérification est donc représenté par la différence entre l'indice d'acidité et l'indice de saponification, ou, en d'autres termes, l'indice de saponification est la somme de l'indice d'acidité et de l'indice d'éthérification.

En pratique, le meilleur moyen d'avoir ces trois quantités consiste à déterminer d'abord l'indice d'acidité, puis à ajouter de la potasse alcoolique et à procéder comme nous l'avons indiqué plus haut. La quantité de potasse consommée dans ce dernier essai correspond à l'indice d'éthérification, et la quantité totale d'alcali employé correspond à l'indice de saponification. Les trois résultats peuvent donc être obtenus en une seule opération. Comme vérification, on peut d'ailleurs déterminer l'indice de saponification par un essai direct ; mais cette précaution est généralement inutile lorsqu'on a bien opéré.

Indices d'iode et de brome. — Il est douteux que la cire d'abeilles pure absorbe une quantité appréciable de brome ou d'iode. La plupart des auteurs qui ont étudié cette substance ne mentionnent pas d'indices d'iode et de brome. Quelques-uns, par contre, donnent, pour ces indices, des valeurs extrêmement faibles et d'ailleurs trop variables pour qu'on puisse les prendre en considération.

La détermination de l'indice d'iode et celle de l'indice de brome présentent, au contraire, beaucoup plus d'intérêt, lorsqu'on les considère comme essais négatifs. La cire d'abeilles pure peut être en effet considérée comme n'absorbant que des traces de brome et d'iode, tandis que la majeure partie des substances employées à sa falsification — en particulier la cire de carnauba et le suif — en absorbent de grandes quantités.

Le mode opératoire ne présente pas de difficultés. Il consiste à traiter la cire par une solution alcoolique d'iode préparée d'après Hübl (25 grammes d'iode et 30 grammes de bichlorure de mercure dissous dans 1 litre d'alcool). On laisse la cire en contact avec cette solution pendant 4 heures en agitant fréquemment, puis on titre l'iode non absorbé au moyen d'hyposulfite de soude. L'indice de brome est obtenu d'une façon analogue.

Ayant ainsi résumé les six essais principaux auxquels on a coutume de soumettre la cire d'abeilles, nous allons passer en revue les moyens qui permettent de déceler la présence ou l'absence des adultérants ordinaires de ce produit.

Recherche des adultérants

Acide stéarique. — La présence d'acide stéarique peut être reconnue assez facilement. Elle tend à élever le point de fusion de la cire (l'acide stéarique fondant à 69°,2 C.). Mais ce n'est là qu'un premier indice de falsification. Si l'on n'a pas ajouté d'autres substances en vue de compenser l'addition d'acide stéarique, l'indice d'acidité fournira un renseignement très précieux, celui de l'acide stéarique étant élevé (197).

Röttger (1), propose de faire bouillir l'échantillon suspect avec de l'alcool fort, de filtrer après refroidissement, et d'ajouter au liquide filtré un égal volume d'eau. Avec la cire pure on obtiendra un mélange limpide. Si, au contraire, l'échantillon renferme de l'acide stéarique, on obtiendra un liquide trouble, et, si la proportion d'adultérant est forte, il se formera un précipité floconneux.

On peut également traiter la solution par de l'eau de chaux ou du chlorure de calcium. Dans le cas de la présence d'acide stéarique, on obtiendra un précipité de stéarate de chaux. Jean (2) propose de titrer l'acide stéarique en titrant le liquide filtré au moyen de potasse caustique.

Les méthodes que je viens de décrire n'ont plus aucune valeur en présence de résine.

Résine. — On indique souvent la résine comme un des adultérants le plus fréquemment employés dans la falsificasion des cires d'abeilles. Pour ma part, je crois au contraire que ce mode de falsification est assez rare, sauf dans le cas des cires préparées, destinées à des usages industriels.

De même que l'acide stéarique, la présence de résine a pour effet d'élever la densité de la cire. D'après Lewkowitsch, la densité des diverses résines varie de 1,045 à 1,108. L'indice d'acidité se trouve également élevé, à moins qu'on n'ait ajouté des substances compensatrices. Dans les cas suspects, la résine peut être recherchée en faisant bouillir la cire avec de l'alcool à 50 °/₀. On filtre après refroidissement, on évapore à sec le liquide clair et l'on pèse le résidu. En employant de l'alcool faible, l'acide stéarique n'entre pas en dissolution.

L'essai de Dorath (3), qui est fréquemment recommandé, est basé sur une réaction colorée. On traite 5 grammes de cire par 20 grammes d'acide nitrique concentré et l'on chauffe pendant une minute. On dilue alors au moyen de 20 centimètres cubes d'eau et l'on rend la liqueur fortement alcaline au moyen d'ammoniaque. On sépare la partie liquide de la cire solide par décantation ; si la couleur de ce liquide est jaune, c'est que la cire est exempte de résine ; mais la présence de 1 °/₀ de cette substance est marquée par une coloration brune rougeâtre.

Cérésine et paraffine. — La présence de paraffine peut être décelée par l'indice d'acidité et par l'indice d'éthérification. On peut même la doser par ce moyen à 5 °/₀ près. Pour les adulté-

(1) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1890, 771. — (2) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1891, 728. — (3) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1891, 575.

rants de cette classe, les indications fournies par le point de fusion et la densité sont de peu de valeur. En voici un exemple emprunté à Dietrich :

	Densité
Cire d'abeilles.	0,963
Cérésine.	0,920-0,923
Mélange des deux à parties égales	0,944

En général, la carbonisation en présence d'acide sulfurique concentré donne d'utiles indications au point de vue qualitatif ; mais elle est le plus souvent inapplicable à l'analyse quantitative. Le mode opératoire est très simple. On traite la cire par 10 fois son poids d'acide concentré, et l'on chauffe doucement. Il se dégage une quantité considérable d'acide sulfureux, ce qui oblige à conduire cette opération sous une hotte bien ventilée ou en plein air. Lorsque toute action a cessé, on laisse refroidir, on lave à l'alcool pour dissoudre les acides non altérés, et l'on épuise le résidu par l'éther dans un extracteur Soxhlet. On évapore l'éther, et le résidu est formé de paraffine pourvu que la carbonisation préliminaire ait été complète. En conduisant cet essai avec les précautions voulues, on peut se faire une idée assez exacte de la proportion de paraffine contenue dans l'échantillon examiné. Il est bon de déterminer le point de fusion du résidu.

Cire de carnauba. — Les adultérants que nous avons considérés jusqu'ici peuvent être déterminés, sinon exactement, du moins avec un certain degré d'approximation. Il n'en est plus de même pour la cire de carnauba.

Le meilleur moyen de rechercher la présence de cette substance est de déterminer l'indice d'acidité de l'échantillon. Cet indice est, en effet, très faible (environ 4) pour la cire de carnauba. La présence de cire de carnauba a donc pour effet d'abaisser l'indice d'acidité, d'élever corrélativement l'indice d'éthérification et, par suite, de ne pas affecter sensiblement l'indice de saponification.

Si ce premier essai a donné un résultat affirmatif, il sera bon de déterminer l'indice d'iode ou de brome qui est considérable pour la cire de carnauba. Quant au dosage, même approximatif, de cette substance, il faut y renoncer quant à présent.

Cire du Japon. — De même que la cire de carnauba, celle du Japon est assez difficile à déterminer dans un échantillon de cire d'abeilles. Sa présence a pour effet d'abaisser le point de fusion sans altérer sensiblement la densité. La cire du Japon est saponifiable par une solution aqueuse de potasse ou de soude caustique, et peut être ainsi déterminée par cette méthode, pourvu que l'échantillon soit exempt de résine et d'acide stéarique. L'indice d'éthérification de la cire du Japon étant 200, et son indice d'acidité 20, la détermination de ces deux caractéristiques sera également d'une grande utilité dans l'analyse. Encore faudra-t-il s'assurer que la cire ne contient pas d'acide stéarique.

Eau. — L'eau se trouve parfois emprisonnée en petite quantité dans les cires commerciales. La détermination de cette impureté peut être effectuée par l'une quelconque des méthodes connues.

Suif. — Le suif se rencontre occasionnellement dans la cire d'abeilles. Pour le reconnaître, on place un petit fragment de l'échantillon sur une mèche de lampe que l'on allume. Après quelques minutes de combustion, on souffle la flamme. L'odeur d'acroléine que dégage la fumée indique la présence de suif.

Le suif a également pour effet d'abaisser le point de fusion de la cire (point de fusion du suif : 41°-50° C.) et d'élever l'indice d'éthérification. Enfin, de même que la cire de carnauba, le suif animal possède un indice d'iode très élevé.

Miel. — La cire d'abeilles contient assez fréquemment de petites quantités de miel. C'est là plutôt un signe de pureté, en ce sens que la cire qui a subi deux ou trois fusions successives pour l'adjonction d'adultérants ne contient plus trace de glucose. Ce dernier peut être déterminé très simplement en faisant bouillir l'échantillon avec de l'eau. Après refroidissement, on sépare la cire par filtration, et dans le liquide clair on titre le glucose au moyen de la liqueur de Fehling.

Interprétation des Résultats

Dans l'analyse des cires d'abeilles, on ne peut se faire une opinion exacte sur la qualité des produits et sur la proportion approximative d'adultérants qu'en considérant tous les résultats à la fois.

Tout chimiste ayant quelque pratique du laboratoire est à même d'exécuter chacun des essais que j'ai énumérés. Quant à formuler un jugement précis basé sur les résultats de ces essais, on ne peut y prétendre sans une certaine expérience qui ne s'acquiert qu'avec le temps.

Aucun essai, considéré isolément, ne permet d'affirmer que la cire est pure. Par contre, le résultat d'un essai isolé peut, dans certains cas, permettre d'affirmer que l'on se trouve en présence d'une falsification.

Il est essentiel de déterminer en premier lieu le point de fusion. La pharmacopée anglaise spécifie que la cire d'abeilles doit fondre à 63°,3 C. Il y a là une exigence excessive. Et, en fait, les

auteurs qui se sont le plus occupés de cette question ont pu constater que le point de fusion de la cire d'abeilles absolument pure n'est pas aussi rigoureusement constant. En voici quelques exemples.

Auteurs	Point de fusion
Allen	63°-64°
Rüdorff	61°-65°
Wright	62°-64°

Il est donc nécessaire d'admettre des limites un peu moins étroites. Pour des cires commerciales et pharmaceutiques, on pourrait très bien adopter toutes les valeurs comprises entre 62°,5 et 64° C. Si le point de fusion se trouve en dehors de ces limites, il n'y a pas d'hésitation possible, et la cire doit être rejetée, non pas comme étant de mauvaise qualité, mais tout simplement comme n'étant pas pure, ce qui est bien différent. Si, au contraire, le point de fusion est compris entre ces limites, l'échantillon peut être considéré comme pur, du moins en ce qui concerne ce point tout à fait spécial. On procède alors à la détermination de la densité.

Le pharmacopée anglaise est bien peu conséquente avec elle-même dans ses règlements. Alors qu'elle exige, pour les cires d'abeilles, un point de fusion fixe de 63°,3 C., elle laisse une marge considérable pour la densité (0,950 — 0,970). Il y a là une contradiction absolument flagrante, puisqu'une cire ayant comme densité 0,950 aurait *certainement* un point de fusion inférieur à 63°,3 C., à moins précisément qu'elle ne soit falsifiée.

Sur cette question de la densité, les auteurs sont d'ailleurs beaucoup plus explicites, et les chiffres qu'ils fournissent présentent une concordance remarquable, étant donné surtout que la cire d'abeilles est un produit naturel.

Voici quelques-uns de ces chiffres pour la cire jaune :

Auteurs	Densité
Allen	0,963
Hager	0,965
Dietrich	0,962
Wright	0,965
Thorpe	0,950-0,963

On remarquera que ces chiffres ne diffèrent les uns des autres que de quelques millièmes. Il est vrai que l'on a cité des cires d'abeilles dont la densité tombait à 0,918 ou s'élevait à 0,975 ; mais ces chiffres sont d'origine douteuse et j'aime mieux n'en pas tenir compte. Il me semble donc que l'on pourrait, sans risque de se tromper, adopter comme limites de densité les nombres 0,962 et 0,966.

Ce que j'ai dit du point de fusion s'applique également à la densité. Un échantillon qui satisfait à cet essai peut n'être pas pur ; mais un échantillon qui n'y satisfait pas est certainement impur.

Il est bon également d'étudier l'action des divers solvants sur la cire examinée. Je rappelle que la cire pure est soluble dans l'éther chaud, insoluble dans l'alcool froid et au quart soluble dans le chloroforme. J'ajouterai que ces essais ne peuvent et doivent conduire à aucune conclusion absolue, puisque quelques-unes des substances employées comme adultérants se comportent comme la cire elle-même vis-à-vis des dissolvants.

Au contraire, la détermination des trois principales constantes chimiques est susceptible de fournir de précieuses indications sur la nature de l'échantillon examiné.

La cire d'abeilles pure présente les caractéristiques suivantes :

Indice d'acidité	20
Indice d'éthérification	75
Rapport	3,80
Indice de saponification	95

Ces chiffres, je le rappelle, représentent des milligrammes de potasse caustique KOH par gramme de cire.

De ces données premières prises comme base, Hübl a tiré les conséquences suivantes :

1° Si l'indice de saponification est inférieur à 92, l'échantillon doit renfermer de la paraffine. En effet, la potasse caustique n'a aucune action sur cette substance. Sa présence aura donc pour effet de réduire les trois indices dans le même rapport. Voici un exemple :

Indice d'acidité	17
Indice d'éthérification	63
Rapport	3,75
Indice de saponification	80

Un tel échantillon doit être classé parmi ceux suspects de contenir de la paraffine, et cette substance doit y être recherchée par un essai spécial.

2° *a*). Si le rapport de l'indice d'éthérification à l'indice d'acidité est supérieur à 3,80, l'échantillon est suspect de contenir de la cire du Japon, de la cire de carnauba ou du suif. La cire du Japon, en particulier, augmente l'indice d'éthérification puisque son propre indice est 10. La cire

de carnauba a le même indice d'éthérification que la cire d'abeilles (75), mais son indice d'acidité est faible, en sorte que le rapport se trouve augmenté.

b) L'échantillon ne renferme pas de cire du Japon si l'indice d'acidité tombe au-dessous de 20. En effet, l'indice d'acidité minimum de cette cire est 30.

3° Si le rapport de l'indice d'éthérification à l'indice d'acidité est inférieur à 3,80, l'échantillon peut contenir de l'acide stéarique ou de la résine. De ces deux substances, la première n'a pas d'indice d'éthérification, et la seconde n'a pas d'indice d'acidité. En sorte que, dans un cas comme dans l'autre, le rapport est plus faible que pour la cire pure.

Ces premiers essais terminés, il s'agit de reconnaître les substances dont on a soupçonné l'existence dans l'échantillon, les indices, je le répète, ne pouvant servir qu'à établir des probabilités. Voici, par exemple, un échantillon préparé de toutes pièces, qui ne contient pas trace de cire d'abeilles, et fournit cependant des indices en parfait accord avec ceux de la cire naturelle :

		Indice d'acidité	Indice d'éthérification
Cire du Japon	37,5 °/₀	7,5	75
Acide stéarique	6,5 »	12,7	0
Paraffine.	56,0 »	0,0	0
	100,0 »	20,2	75

Et ce n'est là qu'une des innombrables combinaisons possibles. L'acide stéarique peut être compensé par le spermacéti ; la résine peut contrebalancer l'écart causé par l'addition de suif, etc., en sorte que l'on peut préparer très aisément des échantillons capables de satisfaire non seulement aux indices alcalimétriques, mais même aux constantes physiques.

Les résultats des titrages alcalimétriques ne sont donc pas concluants. Chaque échantillon doit en outre être traité par l'alcool bouillant. Après refroidissement, on sépare la partie solide par filtration. La solution claire est divisée en deux parties. Dans la première on ajoute un égal volume d'eau distillée, et dans la seconde un égal volume d'une solution de chlorure de calcium. Les deux solutions doivent rester absolument limpides. La formation d'un précipité ou d'un simple trouble indique la présence de cire du Japon, de résine, de suif, etc.

Enfin, il est toujours préférable de déterminer l'indice d'iode ou de brome. Dans le cas où cet indice à une valeur appréciable, on peut être assuré que la cire n'est pas pure, et qu'elle renferme probablement de la cire de carnauba, du suif ou de la résine.

Sur l'indice d'iode des cires d'abeilles.

Par **M. R. Glode Guyer**.

(*Pharmaceutical Journal*, IV, n° 1398).

Dans un article paru récemment (1), j'ai exprimé des doutes sur l'exactitude des indices d'iode publiés jusqu'ici relativement à la cire d'abeilles. Ces chiffres ne me paraissant pas d'une concordance suffisante, j'avais réservé l'exposé de cette question jusqu'au jour où je pourrais la soumettre moi-même au contrôle de l'expérience.

Dans le cas des huiles fixes, l'indice d'iode représente pratiquement la mesure de la proportion d'acides gras non saturés à l'état libre. Or, la cire d'abeilles ne contient pas d'acides non saturés à l'état libre. Elle est presque exclusivement formée par un mélange d'acide cérotique (acide aliphatique de la série $C^nH^{2n}O^2$) et de palmitate de myricine qui est un composé neutre.

Ces deux principaux constituants se trouvent associés presque invariablement dans le rapport de 14 à 86. Si la cire d'abeilles est considérée comme composée uniquement de ces deux substances, et si l'on adopte cette base pour le calcul de l'analyse, on trouve que la somme totale varie entre 102 et 107 °/₀, preuve évidente qu'il existe au moins un troisième constituant. Certains auteurs ont, en effet, isolé de la cire d'abeilles divers corps plus ou moins complexes dont l'identité ne semble pas d'ailleurs avoir été établie d'une façon irréfutable. Parmi ces corps, je citerai : l'acide mélissique, l'alcool myricique (probablement un produit de décomposition de la myricine), l'alcool cérylique, l'heptacosane et l'hentriacontane.

Ces deux derniers corps sont des hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} et c'est probablement à la présence de ces hydrocarbures, ou d'autres analogues, que l'on doit attribuer l'absorption d'iode par la cire d'abeilles. Mais, pour le moment, je n'ai pas l'intention d'entreprendre l'étude de la constitution exacte d'un corps aussi complexe que la cire d'abeilles, et je me bornerai à quelques remarques sur l'indice d'iode et sa détermination.

Je rappelle que l'indice d'iode est la proportion d'iode absorbé par 100 parties de cire. La méthode que j'ai employée est celle de Hübl, avec quelques modifications de détails sans importance. Les solutions employées sont les suivantes :

(1) Voir l'article précédent.

a) Solution d'iode. — On dissout, d'une part 25 grammes d'iode sublimé dans 500 centimètres cubes d'alcool à 95 %, et d'autre part 30 grammes de bichlorure de mercure dans la même quantité d'alcool. On mélange les deux solutions et l'on complète le volume à 1 litre.

b) Solution décinormale d'hyposulfite de soude.

c) Solution d'iodure de potassium à 10 %.

On opère sur 1 gramme à 1 gr. 5 de cire que l'on place dans un flacon de 300 centimètres cubes avec 50 centimètres cubes de chloroforme. On bouche le flacon et l'on attend que la dissolution soit complète. On ajoute alors 20 centimètres cubes de la solution d'iode et l'on abandonne le flacon dans l'obscurité pendant quelques heures. On est assez mal fixé sur la durée exacte de cette opération ; mais, en moyenne, il faut compter une nuit et veiller à ce que la température reste normale.

On fait parallèlement un essai à blanc, en employant les mêmes quantités de chloroforme et d'iode. On évite ainsi l'obligation de titrer la solution d'iode. Faute d'observer cette précaution, il faudrait vérifier chaque fois ce titre qui change assez facilement.

L'excès d'iode libre qui reste en solution à la fin de l'expérience est déterminé en ajoutant 10 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium, environ 200 centimètres cubes d'eau distillée, et titrant à l'hyposulfite décinormal, en employant comme indicateur l'eau d'amidon. La différence des deux volumes d'hyposulfite employés dans les deux essais parallèles indique le volume de solution d'iode absorbé par la cire. La proportion d'iode peut être calculée au moyen de la formule :

$$x = \frac{A \times 0{,}0127 \times 100}{P}$$

dans laquelle x représente la proportion d'iode % cherchée, A le nombre de centimètres cubes de solution d'iode absorbés par l'essai et P le poids de cire soumis à l'expérience.

Comme j'ai déjà eu l'occasion de le dire, les rares auteurs qui parlent de l'indice d'iode de la cire d'abeilles fournissent à ce sujet des chiffres peu concordants et, par suite, peu dignes de confiance. Enfin quelques auteurs n'en parlent même pas.

Je me suis donc procuré quelques échantillons de cires anglaises sur la pureté desquelles il ne pouvait y avoir de doute, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Cires d'abeilles	Indices d'iode		
Cire jaune foncé, de Barford (3 échantillons)	8,3	8,09	8,12
Cire jaune clair, de Shillingstone (3 échantillons).	8,0	7,9	7,9
Cire rouge foncé, de Bury-Saint-Edmunds (2 échantillons).	8,5	8,3	—
Cire jaune clair, de Horsham (2 échantillons)	8,6	8,4	—
Cire brun foncé, d'Aberdeen	8,9	—	—

L'indice d'iode moyen est donc 8,5. L'indice moyen fourni par Lewkowitsch est 9,6 avec les écarts suivants :

Minimum	8,3
Maximum.	11,0
Moyenne	9,6

D'autre part, d'après Wright, l'indice moyen serait 10. Il résulte de mes expériences que ces chiffres sont trop élevés. Une cire que tous les autres essais indiquent comme étant pure donne rarement un indice d'iode supérieur à 9,0. Si l'indice d'iode est supérieur à ce chiffre, il est rare que l'indice d'acidité ne soit pas également trop élevé.

De tous les essais que j'ai conduits sur des cires d'abeilles absolument pures, je me crois en droit de conclure que l'indice d'iode doit être compris non pas entre 9,6 et 10, mais entre 8 et 9.

Cette détermination de l'indice d'iode est d'un réel intérêt lorsqu'on l'interprète concurremment avec les autres résultats de l'analyse. Ainsi, l'addition de paraffine a toujours pour résultat un abaissement de cet indice. Voici d'ailleurs les chiffres que j'ai obtenus en partant d'une cire d'abeilles absolument pure, additionnée de paraffine en proportions variables :

	Indice d'iode
Cire jaune pure	8,15
» + 5 % de paraffine	7,7
» 10 » »	7,3
» 20 » »	6,5

Par contre, l'adjonction de suif, de résine ou d'autres substances à indices d'iode élevés aura pour conséquence d'augmenter l'indice de la cire.

Voici les résultats que m'a fournis une cire jaune additionnée de suif en proportions variables.

		Indice d'iode
Cire jaune		9,0
»	+ 5 % de suif	10,7
»	10 » »	12,5
»	20 » »	16,0

La cire du Japon, que l'on emploie fréquemment pour falsifier la cire d'abeilles, n'a qu'un indice d'iode assez faible (environ 4). L'indice d'iode de la cire de carnauba est un peu plus élevé. Ces deux adultérants, ainsi que quelques autres, n'auront donc aucune influence sur l'indice d'iode de la cire d'abeilles ; mais on pourra reconnaître leur présence par des essais chimiques appropriés ou par la variation des autres caractéristiques physiques.

Les remarques précédentes s'appliquent à la cire jaune. Elles ne subsistent malheureusement pas pour la cire blanche. Le corps ou les corps susceptibles d'absorber l'iode sont en partie éliminés ou du moins métamorphosés par les opérations de blanchiment de la cire, surtout lorsque le blanchiment est réalisé par des procédés chimiques. Dans ce cas, la détermination de l'indice d'iode ne présente plus qu'un intérêt secondaire.

Si un échantillon de cire blanche fournit un indice d'iode supérieur à l'indice moyen de la cire jaune, on peut la considérer comme falsifiée. Mais si, par contre, l'indice d'iode obtenu est inférieur à la moyenne, on ne saurait conclure *a priori* à une falsification.

En résumé, je crois que la détermination de l'indice d'iode ne présente aucun intérêt pour les cires blanches. Pour les cires jaunes, au contraire, elle peut fournir d'utiles indications sur la pureté de la substance, surtout si le résultat en est corroboré par la détermination des autres caractéristiques. L'indice moyen de la cire jaune doit être pris égal à 8,5 avec un minimum égal à 8 et un maximum égal à 9.

Progrès réalisés dans l'étude des résines.

Par **M. Henry Trimble**.

(*The Journal of the Franklin Institute*, 1897, p. 178).

Historique. — Les premières résines dont il soit fait mention dans l'histoire sont l'encens et la myrrhe. Certaines peintures découvertes sur les murailles de l'ancien temple de Dayr-el-Bahri (Haute-Égypte) laissent supposer que ces deux substances constituaient déjà des articles de commerce plusieurs siècles avant notre ère, au même titre que l'or, l'ivoire et l'argent. L'ambre était également très apprécié des anciens, et son histoire remonte au XIIe siècle avant Jésus-Christ.

Il est souvent question dans la Bible d'une substance appelée *incense* et qui semble avoir été la matière première d'où l'on retirait l'encens ou *olibanum*. Plus tard, apparaissent de nouvelles résines, telles que le mastic, que l'on employait 400 ans avant Jésus-Christ, la térébenthine de Venise qui était également connue vers cette époque et le galbanum dont l'emploi remonte au IIIe siècle avant notre ère. Au premier siècle de l'ère chrétienne, Dioscoride mentionnait déjà un très grand nombre de résines naturelles.

La myrrhe, le galbanum et le mastic ont d'abord été employés par les anciens juifs à la préparation de l'encens, et c'est cet usage seul qui est l'origine du commerce très actif dont ces substances ont été l'objet dans l'antiquité. Aujourd'hui encore, quelques-unes de ces résines sont utilisées à la fabrication de l'encens.

Les propriétés électriques des résines ont été reconnues il y a fort longtemps. Il est à peine nécessaire de rappeler que le mot *électricité* est dérivé du mot grec ελεκτρον qui désignait l'ambre naturel.

Une autre résine, qui présente un grand intérêt au point de vue de son antiquité, est la scammonée. Elle est mentionnée par Théophraste au IIIe siècle avant l'ère chrétienne.

L'asa-fœtida était également très réputée chez les anciens qui l'employaient comme condiment.

Ces quelques indications suffisent à établir la valeur que l'on a attribuée de tout temps aux résines naturelles et l'importance du trafic dont elles ont fait l'objet dès la plus haute antiquité.

État naturel. — Les résines sont très répandues dans tout le règne végétal ; et l'on peut dire que toutes les plantes peuvent fournir des matières résineuses, soit par sécrétion naturelle, soit par épuisement à l'alcool. Toutes les parties de la plante contiennent une ou plusieurs de ces substances, à l'exception peut-être du cambium qui semble exempt de toute matière résineuse. En général, c'est l'écorce qui contient la plus forte proportion de résine, sauf toutefois pour certains arbres, comme le sapin, dont le cœur semble être une source indéfinie de matière résineuse.

Les conifères ont été de tout temps et sont encore aujourd'hui les principales sources de résine. La sécrétion paraît être la plus abondante pour les variétés tropicales ou semi-tropicales. Les ré-

sines sont presque toujours associées dans les plantes à des essences volatiles, et ces combinaisons sont parfois désignées sous le nom général de *baumes*.

Enfin, un grand nombre de résines naturelles sont le produit d'arbres ou de plantes ayant existé autrefois et dont il ne reste plus trace. L'ambre, en particulier, est considéré comme un produit d'exsudation des pins de l'époque du Miocène. Le copal se présente également dans des conditions indiquant qu'il n'est pas dérivé des végétaux actuels, à l'exception cependant des variétés les plus communes. Le vrai copal paraît être d'origine sous-marine et avoir séjourné au fond de la mer pendant une très longue période. Comme on le voit, l'étude des résines conduit à envisager certains problèmes de géologie assez complexes.

Physiologie des résines. — L'étude physiologique des résines entraînerait forcément celle des végétaux qui les produisent. Or, sur ce point, nous ne possédons que fort peu de données précises. Les botanistes ont étudié la formation des résines à l'aide du microscope. Il est donc assez naturel que leurs conclusions diffèrent essentiellement de celles fournies par les chimistes.

La plupart des naturalistes admettent que la résine résulte de la destruction des parois de la cellule. Ce serait donc un produit de décomposition de la cellulose.

D'après Wiesner (1), l'amidon de la cellule contribuerait à la formation de la résine, grâce à la métamorphose d'un groupe de substances intermédiaires, les tannins.

Les chimistes, par contre, admettent que les résines sont dérivées de carbures terpéniques ou d'aldéhydes.

Il est difficile d'admettre que la résine est un produit de transformation de l'amidon, si l'on considère que cette substance n'existe qu'en très faible proportion dans quelques-uns des tissus végétaux qui fournissent le plus de résine, comme par exemple le pin à longue feuille.

On admet en général que les tannins ont un certain rapport avec la formation des résines. Voici, à ce sujet, l'argument formulé par E. S. Bastin (2) :

« On a pu observer d'une façon certaine que les oléorésines extraites des pins sont toujours associées avec des tannins. Bien que ce fait, en lui-même, ne suffise pas à démontrer que les résines dérivent des tannins, la nature de cette association constante tendrait cependant à rendre l'hypothèse très vraisemblable. On constate, par exemple, la formation d'un réservoir de sécrétion dans un groupement de cellules à parois minces et riches en protoplasma granulaire, dans lesquelles la proportion de tannin augmente graduellement. Plus tard, les matières oléorésineuses apparaissent. A mesure que leur proportion augmente, celle des tannins et du protoplasma diminue. Finalement, les parois se désagrègent, laissant une cavité, ou espace intercellulaire, contenant l'oléorésine. Pendant ce temps, les nouvelles cellules se développent dans cet espace et subissent à leur tour la même transformation, en sorte que le réservoir de sécrétion continue de croître. Si maintenant l'on examine un réservoir de sécrétion arrivé à son développement normal, ainsi que les cellules qui l'englobent, on constate :

1° Un espace central occupé par l'oléorésine.

2° Une couche de cellules qni enveloppe ce réservoir. Ces cellules contiennent encore beaucoup d'oléorésine, ainsi qu'un peu de tannin et de protoplasma.

3° Une seconde couche de cellules granulaires, riches en protoplasma et en tannin, mais ne contenant que très peu d'essence volatile et de résine.

« Il est un fait certain : c'est que la proportion de tannin diminue à mesure que celle de résine augmente.

« Quant à l'hypothèse d'après laquelle la résine serait un produit de transformation de l'amidon, elle ne repose sur aucune observation expérimentale.

« Le fait que la résine dériverait d'une essence volatile semble, au contraire, assez soutenable à la suite d'observations microscopiques faites sur certains conifères, en particulier le *Pinus palustris*. Les anciens réservoirs de sécrétion contiennent des amas irréguliers d'oléorésine sous forme solide ou semi-fluide, et dans lesquels la résine constitue sans nul doute l'élément prédominant. Les jeunes réservoirs contiennent au contraire une oléorésine beaucoup plus fluide et qui se présente sous forme de globules. De plus, dans les cellules de sécrétion qui enveloppent directement le réservoir, l'oléorésine se présente toujours sous forme de globules d'aspect très fluide. En fait, à mesure que l'on passe du tissu le plus jeune au tissu le plus ancien, on observe toutes les gradations de consistance entre l'essence volatile très fluide et la résine presque solide.

« En tout cas, il est hors de doute que la résine est un produit d'excrétion des plantes, et qu'elle ne joue aucun rôle dans leur nutrition. Son seul rôle apparent est de protéger la plante contre l'attaque des parasites et, d'une façon générale, contre toutes les causes de destruction d'origine animale. La résine est, en effet, un antiseptique puissant.

« Dans certains conifères, la sécrétion résineuse peut affecter une forme entièrement différente. Le produit de cette sécrétion présente parfois toutes les propriétés physiques des sucres. Tel est, en particulier, le cas du pin à sucre (*Pinus Lambertiana*) de Californie. La substance excrétée

(1) *Sitzungsber. der Kais. Akad. zu Wien*, vol. LI. — (2) *Amer. Journ. Pharm.*, LXVIII, 137.

par cet arbre n'appartient pas à la série des hydrates de carbone, au point de vue purement chimique : mais elle se rattache à ceux-ci comme les phénols se rattachent aux alcools de la série grasse.

« Je signalerai, en dernier lieu, une anomalie extrêmement fréquente : deux pins de même espèce botanique et croissant dans un même sol peuvent produire, l'un une matière sucrée, l'autre une résine. Il y a là, comme on le voit, tout un champ d'intéressantes recherches pour le botaniste aussi bien que pour le chimiste. Dans un grand nombre de cas, les gommes appartenant à la série des hydrates de carbone font partie intégrante de la sécrétion résineuse. Le produit, dans son ensemble, constitue alors ce que l'on appelle une gomme-résine. »

Propriétés générales des résines. — Les résines, considérées comme classe de corps, varient trop d'une espèce à l'autre pour posséder beaucoup de propriétés communes. On peut cependant noter quelques caractères généraux qui servent à les définir parce qu'elles les possèdent toutes.

Toutes les résines sont insolubles dans l'eau, presque toujours amorphes, rarement opaques. Elles sont généralement transparentes ou translucides. A l'état pur, elles sont inodores et sans saveur. Mais elles sont presque toujours associées à des essences volatiles et à des acides aromatiques qui leur communiquent une odeur aromatique et une saveur amère.

Elles fondent, pour la plupart, entre 100° et 150° C. Cependant les copals durs fondent à une température supérieure à 200° C. Elles sont généralement solubles dans l'alcool et l'essence de térébenthine. Presque toutes se dissolvent dans le benzène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et les huiles fixes. Dans le sol ou au fond de l'eau, les résines ne se décomposent pas. Elles peuvent rester inaltérées pendant plusieurs siècles. On a vendu en 1885 un lot de benjoin provenant d'un chargement naufragé sur la côte occidentale d'Afrique en 1691. Cette résine était d'excellente qualité ; elle abandonnait à l'alcool 92 % de son poids et contenait une proportion d'acide benzoïque supérieure à la normale.

Composition chimique. — La classification des résines est basée sur leur composition chimique. Liebig se bornait à les classer en résines dures et résines molles. Cette classification avait déjà été adoptée antérieurement par Berzélius qui distinguait en outre les résines d'exsudation naturelle de celles que l'on extrait à l'alcool.

A la même époque, Unverdorben classait les résines d'après leur action vis-à-vis de l'ammoniaque. Ce genre de classification est encore mentionné par les auteurs actuels ; mais, en fait, il n'a qu'une valeur purement historique.

Il est intéressant de rappeler que Lavoisier, dans son *Traité de Chimie* (1806) parle de l'action des alcalis sur les résines. Il indique que la résine forme avec les alcalis des savons, et que cette substance est employée industriellement à la fabrication de certains savons jaunes dont elle augmente la solidité.

Hirschon (1) a publié en 1878 une méthode permettant d'identifier les résines les plus importantes, c'est-à-dire les gommes-résines et les baumes. Bien que ce travail soit d'une importance considérable au point de vue analytique, il ne nous apporte aucune indication nouvelle sur la composition chimique des corps en question.

On trouve encore aujourd'hui dans les traités de chimie une nomenclature des résines basée sur leurs propriétés physiques ou chimiques. Le benjoin, par exemple, est considéré comme formé de quatre résine α, β, γ δ, qui ne diffèrent les unes des autres que par leur solubilité ou leur insolubilité dans certains réactifs. Cette assertion est basée sur une analyse publiée en 1840 dans les *Annales de Liebig*, et qui est la suivante :

	p. 100
Acide benzoïque	3,0 à 14,5
Résine α	4,0 à 3,5
Résine β	52,0 à 48,0
Résine γ	25,0 à 28,0
Résine δ	0,8 à 0,5
Matières étrangères	5,2 à 5,5

En 1867, Hlasiwetz (2) publia un mémoire sur les relations qui existent entre les tannins, les glucosides et les résines, et contribua, ainsi que Rochleder, à étendre considérablement nos connaissances sur cette classe de corps. Mais il ne présentait encore aucune classification rationnelle des résines. J'en dirai autant de Flückiger.

Il y a quelques mois, le professeur Tschirch, de Berne, a publié une classification basée sur l'étude des résines individuelles, étude qu'il a entreprise depuis plusieurs années en collaboration avec ses élèves.

Les résines étudiées sont les suivantes : copal, dammar, ammoniaque (gomme), sagapénum, opoponax, acaroïde, benjoin, tolu, baume du Pérou, storax, ambre et gutta-percha. Les constituants de ces résines peuvent être classés de la manière suivante :

1° Résines-éthers, ou leurs dérivés.

(1) *Pharm. Zeit. für Russland*, XVI, '81. — (2) *Sitz. Ber. der math. natur, Classe*, LX, p. 575.

2° Résines-acides (résinolacides).
3° Résènes, corps indifférents d'origine inconnue.

Peu de résines contiennent à la fois ces trois types de composés, et, la plupart du temps, elles n'en contiennent qu'un seul.

L'odeur d'une résine, lorsqu'elle en possède une, est due à un éther ou une aldéhyde. Cette odeur provient, le plus souvent, de la présence d'une petite quantité d'un éther de l'acide cinnamique, en particulier l'éther phényl–propylique de cet acide.

I. — Les résines-éthers, ou celles qui renferment des acides aromatiques, se divisent en deux classes, suivant que leur constituant acide est l'acide benzoïque ou l'acide cinnamique.

1. Les éthers de l'acide benzoïque se rencontrent dans le baume du Pérou, le baume de tolu, le benjoin du Siam et le sang-dragon.

La gomme ammoniaque contient un éther de l'acide salicylique. Le sang-dragon contient de l'acide benzoyl acétique.

2. Les éthers de l'acide cinnamique se rencontrent dans le baume du Pérou, le baume de tolu, le storax, le benjoin de Sumatra et l'acaroïde jaune. Cette dernière, ainsi que l'acaroïde rouge, contiennent un éther de l'acide coumarique. L'asa-fœtida contient un éther de l'acide férulique. L'acide umbelliférique et son anhydride, l'umbelliférone, existent à l'état de combinaisons dans l'asa-fœtida, le galbanum et le sagapenum.

La plupart des acides aromatiques qui forment les éthers des résines sont des oxy-acides. Le seul acide gras formant un éther résineux (dans l'ambre) est l'acide succinique.

Les résines–éthers contiennent des résines-alcools. Les unes sont incolores et ne donnent pas la réaction des tannins ; les autres sont colorées et donnent cette réaction. Les premières s'appellent *résinols*, les secondes résinotannols.

(*a*) *Résinols.* — On connaît déjà quatre résinols dont voici les formules :

Succinorésinol	$C^{12}H^{20}O$	(dans l'ambre).
Storésinol	$C^{12}H^{20}O$ ou bien $C^{36}H^{58}O^{3}$	(dans le storax).
Benzorésinol.	$C^{16}H^{25}(OH)O$	(dans le benjoin).
Thirinol	$C^{28}H^{47}OH$	(dans l'opoponax).

L'analyse spectrale des solutions sulfuriques de ces substances montre que le storésinol et le benzorésinol sont très analogues. Quant au succinorésinol et au storésinol, ils ont la même composition centésimale : Tous les termes de la série des résinols sont d'ailleurs étroitement liés les uns aux autres et appartiennent à la série aromatique.

(*b*) *Résinotannols.* — On connaît les suivants :

Siarésinotannol. . . .	$C^{12}H^{13}O^{2},OH$	(dans le benjoin de Siam).
Sumarésinotannol . . .	$C^{48}H^{19}O^{3},OH$	(dans le benjoin de Sumatra).
Pérurésinotannol . . .	$C^{18}H^{10}O^{4},OH$	(dans le baume du Pérou).
Tolurésinotannol . . .	$C^{17}H^{17}O^{4},OH$	(dans le baume de tolu).
Galbarésinotannol. . .	$C^{18}H^{29}O^{2},OH$	(dans le Galbanam).
Ammorésinotannol . .	$C^{18}H^{29}O^{2},OH$	(dans la gomme-ammoniaque).
Sagarésinotannol . . .	$C^{24}H^{27}O^{4},OH$	(dans le Sagapenum).
Dracorésinotannol. . .	$C^{8}H^{9}O,OH$	(dans le sang–dragon).
Ponaxrésinotannol . .	$C^{34}H^{49}O^{7},OH$	(dans l'opoponax).
Xanthorésinotannol . .	$C^{43}H^{46}O^{10}$	(dans l'acaroïde jaune).
Erythrorésinotannol . .	$C^{40}H^{40}O^{10}$	(dans l'acaroïde rouge).

Pour six de ces corps, le nombre d'atomes de carbone est un multiple de six. D'ailleurs, à beaucoup d'autres points de vue, tous les résinotannols présentent des analogies très grandes. Il paraît hors de doute que leur molécule ne renferme qu'un seul groupe hydroxyle.

La formation aisée d'acide picrique par traitement des résinotannols au moyen de l'acide nitrique nous conduit à admettre que le groupe hydroxyle est relié au noyau benzinique, et non à une chaîne latérale. Par fusion avec les alcalis, on obtient des acides gras. Dans certains cas, on obtient de l'acide protocatéchique ou de la résorcine.

II. — Les résines–acides existent à l'état libre dans certaines variétés. Ce sont très probablement des oxy-acides, c'est–à–dire renfermant à la fois un ou plusieurs groupes hydroxyles et carboxyles. Parmi cette classe de corps, on a pu isoler et analyser les suivants :

Acide podocarpinique .	$C^{17}H^{22}O^{3}$	(dans la résine de podocarpus).
Acide abiétinique . . .	$C^{44}H^{64}O^{5}$	(dans la colophane).
Acide pimarique . . .	$C^{20}H^{30}O^{2}$	(dans la résine de pin).
Acide succinoabiétinique.	$C^{80}H^{120}O^{5}$	(dans l'ambre).
Acide sandaracolique .	$C^{45}H^{66}O^{7}$	(dans la sandaraque).
Acide callitrolique . .	$C^{65}H^{84}O^{8}$	(dans la sandaraque).
Acide trachylolique . .	$C^{56}H^{88}O^{8}$	(dans le copal).

Acide isotrachylolique .	$C^{56}H^{88}O^{8}$	(dans le copal).
Acide dammarolique. .	$C^{56}H^{80}O^{8}$	(dans le dammar).
Acide guaiacique . . .	$C^{20}H^{26}O^{4}$	(dans le guaiac).
Acide guaiaconique . .	$C^{19}H^{20}O^{5}$	(dans le guaiac).
Acide copaivique . . .	$C^{20}H^{30}O^{2}$	(dans le copaiva).

Beaucoup de ces composés présentent entre eux de grandes analogies.

III. — La classe des résènes est encore la moins étudiée. Leur résistance à l'action des réactifs les a fait considérer comme corps indifférents, et ces propriétés négatives contribuent singulièrement à rendre leur classification difficile. Ce ne sont ni des hydrocarbures, ni des alcools, ni des éthers, ni des acides, ni des kétones, ni des aldéhydes. On sait seulement qu'ils appartiennent à la série aromatique.

Les seuls résènes étudiés sont les suivants :

α ponaxrésène. . . .	$C^{32}H^{54}O^{4}$	(dans l'opoponax).
β ponaxrésène. . . .	$C^{32}H^{52}O^{5}$	(dans l'opoponax).
α damarrésène. . . .	$C^{33}H^{52}O^{3}$	(dans le dammar).
β dammarrésène . . .	$C^{31}H^{52}O$	(dans le dammar).
Fluavile.	$C^{40}H^{64}O^{4}$	(dans la gutta-percha).
Albane	$C^{40}H^{64}O^{2}$	(dans la gutta-percha).
α copalrésène	$C^{25}H^{38}O^{4}$	(dans le copal).
Dracoalbane	$C^{20}H^{40}O^{4}$	(dans le sang-dragon).
Dracorésène	$C^{26}H^{44}O^{2}$	(dans le sang-dragon).
Myroxorésène. . . .	$C^{7}H^{10}O$	(dans le fruit du myroxylone).

L'importance que présenterait une bonne classification de tous ces corps s'est déjà fait sentir d'une façon très nette, depuis que l'on est fixé, par exemple, sur la nature exacte d'une résine telle que le benjoin. Il y a encore quelques années, le benjoin était considéré comme formé d'acide benzoïque associé à des résines que l'on désignait simplement par α, β, γ et δ. Aujourd'hui, nous savons que le benjoin est une combinaison d'acide benzoïque et de benzorésénol associé à un dérivé de résinotannol, la proportion de ce dernier variant avec les diverses espèces de benjoin.

Jusqu'ici nous pouvons seulement dire que les résinotannols sont des combinaisons ou mélanges de tannins et de résines. Nous savons également qu'ils renferment un groupe hydroxyle et paraissent avoir un nombre d'atomes de carbone multiple de six. Bien que la connaissance exacte de tous ces corps semble nécessiter des travaux considérables, les résultats déjà obtenus permettent d'espérer que le but poursuivi n'est pas impossible à atteindre.

Siccatifs solides et liquides.

Par **M. H. Amsel.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, pp. 303 et 344).

Il y a quelque temps, je publiais (1) sur les résinates métalliques une note dans laquelle je donnais quelques indications sur la préparation, la composition et l'analyse de ces produits appelés à jouer un rôle important dans la fabrication des vernis. Ce travail a incité M. Weger (2) à s'occuper de son côté de ces siccatifs, en même temps que de mes recherches. Quelque réjouissante que soit pour moi la conscience d'avoir provoqué la publication de nouvelles données, je me vois obligé de rectifier quelques-unes des assertions de M. Weger.

Tout d'abord M. Weger annonce que, dans un travail antérieur (3) j'aurais dit que je considérais comme vernis de lin purs des produits obtenus à l'aide de résinates métalliques, et que j'aurais abandonné cette manière de voir à la suite des observations qui m'ont été faites par Filsinger et Andés.

Tout cela m'est totalement inconnu. J'ai bien dit dans mon travail sur l'analyse de l'huile de lin, etc., que ma méthode permettait de distinguer le vernis de lin cuit, c'est-à-dire le vernis obtenu par la cuisson de l'huile de lin avec des oxydes métalliques, du vernis de lin non cuit, c'est-à-dire du vernis préparé en faisant dissoudre des résinates métalliques dans l'huile de lin. J'étais aussi d'avis qu'on pouvait considérer comme « bon, un vernis de lin garanti pur et deux fois cuit » lorsqu'il était reconnu comme ayant été préparé à l'aide de résinates métalliques, et, par conséquent, non cuit.

Toutefois, comme je croyais avoir remarqué que ces vernis non cuits étaient peut-être inférieurs

(1) *Moniteur Scientifique*, avril 1897, p. 290. — (2) *Zeitsch. f. angew. Ch.*, 1896, p. 17. — (3) *Zeitsch. f. angew. Ch.*, 1895, p. 3.

au point de vue de la dureté et de la résistance aux vernis cuits, j'ai recommandé d'attendre de nouvelles expériences avant de reconnaître l'équivalence de ces deux sortes de produits.

Si, jusqu'à présent, je ne me suis pas prononcé sur les vernis obtenus avec de l'huile de lin et des linoléates métalliques, c'est tout simplement parce que je n'ai pas eu entre les mains de préparations de cette catégorie. Je parlerai plus loin des quelques produits que je me suis procurés depuis.

Weger me reproche de voir partout des falsifications par la résine, et affirme que les siccatifs (résinates métalliques) falsifiés par la résine se rencontrent à peine. Comme Weger reconnaît lui-même que des produits de qualité inférieure circulent dans le commerce, l'analyste doit avant tout savoir déterminer la résine non combinée en présence de résinates métalliques, eu égard à la grande différence de prix qui existe entre ces produits, et cela d'autant plus que, d'après Weger, les siccatifs à la résine et à l'huile de lin se fabriquent depuis une dizaine d'années en très grandes quantités.

Je veux bien admettre que la mauvaise qualité de quelques-uns des produits du commerce puisse être imputée à une fabrication défectueuse. Seulement, qui doit le décider ? Le fabricant de vernis qui fait venir ses siccatifs directement de la fabrique et en grandes quantités à la fois est à peu près sûr de ne pas être trompé sur la qualité des produits. Mais le peintre qui se procure les siccatifs par kilogrammes chez l'intermédiaire, devient facilement victime de la fraude.

Comme Weger, je pense que, pour une huile cuite qui contient 1,5 à 2 $^0/_0$ de résinates métalliques, la présence dans ceux-ci de 10 à 20 $^0/_0$ de résine non combinée peut être de peu d'importance, car le produit obtenu contient alors 0,4 $^0/_0$ de résine libre au maximum. Je ne crois pas que cette quantité de résine non combinée puisse exercer une influence appréciable sur la qualité du vernis. Mais lorsque l'analyste reçoit un échantillon de « résinate de manganèse », avec prière de rechercher si ce siccatif est véritablement un résinate de manganèse pur, c'est-à-dire exempt de résine non combinée, l'expéditeur tient à avoir une réponse nette et non une dissertation sur le plus ou moins d'inconvénient résultant de la présence dans le résinate de manganèse de 20 $^0/_0$ de colophane non combinée.

C'est en me plaçant à ce point de vue que j'ai proposé quelques méthode d'analyse, principalement en vue de décider les chimistes qui s'occupent de cette question à publier les données qu'ils ont accumulées. Sous ce rapport, le travail de Weger a été d'un certain intérêt pour moi. En déterminant la solubilité des résinates dans le chloroforme, l'alcool, etc., Weger arrive facilement à se rendre compte de la présence de parties minérales non combinées dans ces produits, tandis que ma méthode permet de reconnaître la présence d'un excès de résine ou d'huile non combinée. En combinant les deux méthodes, j'ai opéré sur une série de siccatifs secs les déterminations suivantes :

1° Portion soluble dans le chloroforme ; 2° Portion soluble dans l'alcool ; 3° Matière minérale combinée et non combinée ; 4° Indice d'acide ; 5° Indice de saponification ; 6° Réaction à l'ammoniaque ; 7° Humidité.

Voici comment j'ai procédé :

Les essais n°s 1 et 2 n'offrent rien de particulier. Bien entendu, la solubilité varie avec la quantité de dissolvant et la quantité de substance employée. C'est pour cette raison que, dans la rubrique : « solubilité dans l'alcool », j'ai indiqué non seulement le $^0/_0$ de solubilité, mais encore la quantité de résinate dissoute à froid par 100 parties de dissolvant. Généralement, je prends pour cet essai 1 à 2 grammes de substance est 20 centimètres cubes de dissolvant pour chaque gramme de substance.

La matière minérale est dosée en déterminant d'abord la quantité totale et ensuite la portion insoluble dans le chloroforme, ce qui permet de séparer la matière minérale combinée d'avec la matière minérale non combinée.

Il convient aussi de ne pas doser la matière minérale par incinération, mais de doser, après analyse qualitative, chaque élément d'après les méthodes analytiques usuelles. Dans le cas de résinates de manganèse purs, c'est-à-dire exempts de plomb, de chaux, etc., on peut peser directement la cendre et en déduire la matière minérale.

La détermination de l'indice d'acide a été faite en liqueur alcoolique — le terme « solution » serait impropre, car une partie seulement du siccatif entre réellement en solution — de même qu'en liqueur chloroformée. Dans ce dernier cas, les nombres obtenus sont au-dessus de la vérité.

Avec quelques précautions, on peut arriver à reconnaître en liqueur alcoolique, à l'aide de l'indice d'acide, si l'on a affaire à un oléate ou à un résinate, ce qui peut avoir une certaine importance dans le cas de siccatifs liquides.

L'indice de saponification a été déterminé comme à l'ordinaire sur une portion de substance fraîchement pesée ; mais, naturellement, on peut aussi utiliser la portion qui a servi à la détermination de l'indice d'acide.

Quant à la réaction à l'ammoniaque, qui devait accuser la présence d'un excès de résine dans

les résinates métalliques, il m'a été recommandé d'agiter le résinate à froid avec de l'ammoniaque et de filtrer. Le liquide doit facilement traverser le filtre et ne doit pas donner de précipité par l'addition d'eau ou d'acide. Si les résinates renferment de la résine non combinée, la résine se saponifie par l'ammoniaque et le liquide ne filtre que très difficilement ; dans la portion filtrée, il est facile de démontrer la présence de savon ammoniacal.

Malheureusement, cet essai ne m'a donné aucun résultat, puisque en employant 10, 7,5, 5 et finalement 2,5 % d'ammoniaque, les portions filtrées donnaient toujours un fort précipité par l'addition d'acide chlorhydrique, alors que j'avais tout lieu de croire que les produits analysés étaient purs, c'est-à-dire exempts de résine non combinée.

Etant donné que la colophane pure est attaquée à froid, même par l'ammoniaque aqueuse à 1 %, j'ai opéré cet essai, qui donne des résultats un peu plus satisfaisants, sur tous les échantillons sans pourtant attacher une importance décisive aux résultats ainsi obtenus. Comme le montre le tableau ci-après, quelques-uns des échantillons n'ont pas donné de savon ammoniacal, tandis que d'autres en ont fourni des quantités plus ou moins grandes. Mais ces écarts peuvent aussi être attribués à la nature différente de la résine.

J'ai cru aussi nécessaire de déterminer la teneur en eau des échantillons, vu que, d'après mon expérience personnelle et celle acquise par une grande fabrique de siccatifs, la déshydratation des oléates provoque une décomposition plus ou moins grande de ces produits. La détermination se fait avec précaution à la température de 90 à 95°.

Résinates et oléates métalliques

Nos	Noms	Solubilité			Matières minérales			Indice d'acide		Indice de saponification	Réaction à l'ammoniaque en solution à			Eau
		Chloroforme	Alcool	Acétone	Métaux totaux	Insoluble dans le chloroforme	Métaux isolés	Dans l'alcool	Dans le chloroforme		10 %	1 1/2,5, 2 1/2 %		
			%	%	%	%	%							%
1	Oléate de manganèse I	Complètement soluble	40,8	»	7,6	0	Mn 6,03 Ca 1,6	40	131	175	Tous les échantillons ont donné à froid des savons ammoniacaux	Tous les échantillons ont donné à froid des savons ammoniacaux	Pas de savon	6,7
2	Extrait de manganèse	Presque complèt. soluble	50	»	5,6	0	Mn 3,9 Ca 1,7	97	108	160			Très faible quantité de savon	4,9
3	Siccatif mangano-plombique	Presque complèt. soluble	40,5	54	12,2	0	Pb 10,2 Mn 1,3 Ca 0,9	65	97	147			Faible quantité de savon	6
4	Siccatif manganique	Presque complèt. soluble	48,6	»	14,3	0	Pb 12,8 Mn 0,9 Ca 0,5	65	97	146			Faible quantité de savon	0
5	Oléate de manganèse F	Presque complèt. soluble	35,4	34	5,4	0	Mg Trace Mn 3,6 Ca 1,8	16	80	168			Faible quantité de savon	3,7
6	Résinate de manganèse	Complètement soluble	33	23	5,36	0	Mn 5,36	68	101	121			Faible quantité de savon	33,3
7	Résinate de plomb	Complètement soluble	36,5	28,6	18,6	0	Pb 18,6	22	21	116			Trace	20,4
8	Résinate de manganèse	Presque complèt. soluble	»	»	5,8	0	Mn 5,4 Ca 0,4	106	119	140			Très faible quantité de savon	1,4
9	Résinate de plomb	Complètement soluble	»	»	17,4	0	Pb 17,4	74	94	139			Très faible quantité de savon	2,3
10	Manganate d'acides gras	15 %	»	11,15	7,35	7,35	Mn 7,35	15	50	159			Très faible quantité de savon	1,2
11	Siccatif pour vernis	Complètement soluble	78,5	70,6	7,5	0	Pb 5,6 Mn 1,9 Ca } Trace Mg }	132	197	147			Quantité considérable de savon	0,2

Le tableau ci-dessus montre que la détermination de la portion soluble dans le chloroforme, de la matière minérale totale et de la matière minérale insoluble dans le chloroforme, de même que la détermination de l'indice d'acide et de l'indice de saponification fournissent assez de points de repère pour juger de la nature du produit analysé. La détermination de la portion soluble dans l'alcool et l'acétome offre aussi un certain intérêt, du moins pour les échantillons dans lesquels la détermination de la solubilité dans le chloroforme et des indices d'acide et de saponification fait supposer la présence de résine non combinée.

De tous les produits examinés, je ne puis considérer comme purs, c'est-à-dire comme pratiquement exempts de résine non combinée, que les nos 1, 6 et 7. Le n° 11 était composé pour la plus grande partie de résine non combinée. Je ne saurais dire si ce produit a été falsifié intentionnellement. Toutefois, il a beaucoup moins de valeur que les autres produits. Le n° 10 montre que quelques composés métalliques des acides gras ne sont point solubles dans le chloroforme, car la portion dissoute (environ 15 $^0/_0$) ne renfermait point de matière minérale. Ce produit était probablement un stéaro-palmitate de manganèse Etant insoluble dans le chloroforme et par conséquent aussi dans l'huile de lin (suivant Weger), le n° 10 doit être considéré comme dépourvu de toute valeur.

Les autres siccatifs sont des résinates et des oléates métalliques à peu près purs, sinon tout à fait purs.

Dans le n° 7 (résinate de plomb) que j'ai désigné comme pur, le faible indice d'acide en solution alcoolique aussi bien qu'en solution chloroformée est tout à fait inattendu, de sorte qu'on est plutôt porté à considérer ce composé comme un oléate métallique.

Le fait que le n° 7 a donné un indice d'acide trop faible, tandis que le n° 1 a donné un indice trop fort, ce qui pouvait laisser croire que le premier était un oléate métallique et le second contenait un résinate métallique, m'a décidé d'opérer le dosage de la résine à côté des acides gras. Je me suis servi à cet effet de la méthode de John Laudin, qui est une modification de la méthode Twischel-Willson et qui est basée sur la décomposition des acides gras par le gaz chlorhydrique sec, les acides gras étant dissous dans l'alcool absolu.

2 à 3 grammes du mélange de résine et d'acides gras sont dissous dans 25 à 30 centimètres cubes d'alcool absolu, et la solution placée dans un petit ballon est traité par du gaz chlorhydrique sec. Les acides gras sont ainsi transformés en éthers éthyliques, et les acides de la résine restent inaltérés. Lorsque les éthers éthyliques se sont séparés, ce qui exige environ trois quarts d'heure, on abandonne le ballon à lui-même pendant une demi-heure. On traite ensuite le mélange par 100 à 125 centimètres cubes d'eau chaude et on l'agite dans un entonnoir à robinet avec 50 à 75 centimètres cubes d'éther de pétrole qui dissout la résine. La solution est lavée à l'eau et agitée avec 0 gr.,5 d'alcali caustique dissous dans 5 centimètres cubes d alcool et 50 centimètres cubes d'eau jusqu'à ce que la résine soit saponifiée. La solution de savon est traitée par l'acide chlorhydrique, et les acides gras sont recueillis sur un filtre taré et pesés

Bien que cette méthode paraisse très simple, elle est d'une exécution très difficile. La décomposition des résinates ou des oléates métalliques est loin d'être satisfaisante. J'ai trouvé qu'il convient de décomposer les siccatifs au manganèse par l'acide sulfurique modérément étendu et les siccatifs au plomb par l'acide chlorhydrique. Les résinates diffèrent des oléates en ce que, traités par les acides, les premiers restent durs, tandis que les derniers sont visqueux et huileux.

Les résultats que j'ai obtenus dans cette voie ne sont pas encore suffisamment satisfaisants. J'y reviendrai dans une publication ultérieure.

En ce qui concerne l'emploi et la valeur de ces siccatifs secs pour la fabrication des vernis, je me propose de les traiter dans un autre travail. J'y indiquerai aussi le mode de fabrication de ces vernis et je les comparerai à l'huile de lin cuite ou ozonisée.

En même temps que les siccatifs décrits plus haut, j'ai reçu un produit liquide (voir le n° 12 du tableau ci-dessus), qui aurait été préparé avec l'extrait de manganèse. J'ai cherché à préparer, avec les autres échantillons secs, des siccatifs liquides, principalement en vue de déterminer s'il était possible de reconnaître, par un essai simple, si l'on a affaire à un siccatif à base d'oléate ou à base de résinate. En fait, la simple détermination de l'indice d'acide suffit déjà pour répondre à cette question. Avec quelque expérience, on arrive à reconnaître la nature du produit pendant le titrage même. Tandis que, dans les cas d'oléates, le liquide additionné de phénolphtaléine prend aussitôt une coloration rouge qui disparaît ensuite lorsqu'on agite le liquide, le titrage des résinates ne donne pas lieu à ce phénomène.

Pour préparer les siccatifs liquides, j'ai chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 40 parties environ de siccatifs solides avec 60 parties environ d'essence de térébenthine. Après refroidissement, le liquide clair a été décanté. Les siccatifs liquides représentent donc des solutions concentrées de résinates ou d'oléates métalliques dans de l'essence de térébenthine.

L'examen des siccatifs liquides comprenait la détermination : 1° du dissolvant (essence de térébenthine), 2° de la matière minérale, 3° de l'indice d'acide ou 4° des acides gras et de la résine suivant Laudin.

Pour doser l'essence de térébenthine, une quantité pesée de siccatif a été séchée à 150° dans une petite capsule de porcelaine plate. La perte de poids représente la teneur en essence de térébenthine.

La matière minérale est dosée dans une portion incinérée. Dans le tableau qui suit elle est exprimée en oxydes métalliques.

L'indice d'acide est déterminé par titrage du siccatif liquide, additionné d'alcool, avec de la potasse alcoolique. Tandis que les siccatifs à base de résinates métalliques donnent des indices d'acide élevés et exigent, pour 2 grammes environ de substance, plusieurs centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale jusqu'à coloration rouge persistante, les siccatifs à base d'oléates donnent aussitôt une coloration rouge qui ne disparait qu'au bout d'un certain temps. Cette différence tient à ce que la potasse ne décompose que lentement l'oléate de manganèse ou de plomb, tandis que, dans les résinates, les oxydes combinés à l'acide abiétique, sont instantanément décomposés.

Voici les résultats obtenus avec les siccatifs liquides :

Siccatifs liquides

Numéros		Essence de térébenthine	Oxydes métalliques	Indice d'acide dans la portion non volatile
1	Siccatif préparé avec le nº 1.	61,1	4	45
2	» » nº 2.	59,6	3	86
3	» » nº 3.	66,1	5,8	83
4	» » nº 4.	58	6,4	61
5	» » nº 5.	65,3	2,9	27
6	» » nº 6.	70	3,5	53
7	» » nº 7.	65	7,6	26
8	» » nº 8.	60,2	4,4	100
9	» » nº 9.	71	5,6	93
10	» » nº 10.	90	1,12	2
11	» » nº 11.	69	2,9	115
12	Extrait de manganèse nº 12.	59,7	3,02	50
13	Siccatif clair avec le nº 13.	58,8	2 (dont 1,2 CaO)	100

On voit que les nºs 6, 9, 10 et 11 renferment de grandes quantités d'essence de térébenthine. Il m'a été impossible de préparer des solutions plus concentrées. Le nº 10 est surtout peu soluble, et, bien que l'essence de térébenthine chaude s'empare d'environ 20 % de son poids de siccatif sec, une grande portion de résinate se dépose par le refroidissement.

Le nº 13 contenait en majeure partie du résinate de chaux et très peu de résinate de plomb. Ce siccatif n'a presque aucune valeur. L'huile de lin additionnée de ce siccatif sèche assez rapidement, mais reste visqueuse et n'est pas complètement dure même au bout de trois jours.

Je me propose d'essayer ces siccatifs au point de vue de leur emploi pour la fabrication des vernis et de consigner les résultats obtenus dans une publication ultérieure. Ce travail montrera jusqu'à quel point les résinates et les oléates peuvent être considérés comme ayant la même valeur pour cette fabrication.

Sur l'absorption de brome par les graisses et les huiles, déterminée gravimétriquement et thermométriquement.

Par **M. Otto Hehner**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, février 1897)

Lewkovitch (1) a publié récemment une note sur la détermination gravimétrique de l'indice de brome des corps gras, note dans laquelle il cherche à infirmer les résultats et les observations consignés dans des mémoires que j'ai publiés en 1895 et 1896 (2).

Lorsqu'on ajoute du brome à des corps gras non saturés, convenablement étendus de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone, le brome se combine au corps gras, avec dégagement plus ou moins considérable de chaleur. En règle générale, le brome ne se substitue point ou ne se substitue qu'en quantité minime à l'hydrogène ; du moins, en est-il ainsi dans les conditions que j'ai spécifiées dans les mémoires qui viennent d'être cités. Dans ces mémoires, j'ai cherché à déterminer si le poids du produit d'addition formé était en rapport défini avec l'indice d'iode déterminé suivant Hübl, et j'ai démontré aussi qu'il existe un certain rapport entre l'indice d'iode et la chaleur dégagée par la bromuration.

Nous avons trouvé, pour un grand nombre de corps gras, que le % de brome qu'ils fixent se

---

(1) *Moniteur Scientifique*, avril 1897, p. 284. — (2) *Analyst.*, juillet 1895, p. 146 et mars 1896, p. 49.

trouve en proportion moléculaire par rapport à l'indice d'iode, car, en exprimant l'absorption de brome en absorption d'iode, nous avons obtenu des nombres qui étaient très voisins de l'indice d'iode suivant Hübl, ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

Nature de l'huile	Indice d'iode	Absorption de brome multipliée par 1,587
Huile d'olive	80,3	81,5
»	80,2	79,9
»	80,6	80,7
Huile de lard	65,7	64,4
»	65,7	64,6
»	63,2	64,1
»	60,1	61,4
Huile de maïs	122,0	123,2
Graisse de beurre	34,0	34,3
Acides gras du suif	48,1	47,8

Avec l'huile de ricin et l'huile de lin cuite, la concordance n'est pas complète. Un échantillon d'huile de ricin, avec un indice d'iode 83,0, a donné comme indice de brome 69,5, et un échantillon d'huile d'olive cuite (indice d'iode, 132,5), a donné gravimétriquement 159,5 comme absorption de brome.

Les nombres donnés par Lewkovitch diffèrent de ceux du tableau ci-dessus. Je ne me propose pas d'entrer dans les détails de l'expérience de Lewkovitch, mais je démontrerai qu'il a tort.

L'indice d'iode de l'huile de lin varie de 154 à 190, suivant que l'on adopte l'une ou l'autre des modifications apportée à la méthode de détermination. A moins d'employer un grand excès d'iode et de prolonger beaucoup la durée de l'action, l'indice d'iode obtenu est au-dessous de la vérité.

Lewkovitch a trouvé que deux échantillons d'huile de son se sont combinés à 18,68 et 10,4 °/₀ de brome (déterminé gravimétriquement), ce qui correspond à un indice d'iode de 29,65 et 16,5.

En ajoutant du brome en excès à de l'huile de lin ou aux acides gras retirés de l'huile de lin, il se produit une violente réaction accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur. Il se forme une petite quantité d'acide bromhydrique, ce qui montre qu'il y a eu substitution, et en même temps il se dépose un composé bromé insoluble, qui est le dérivé hexabromé de l'acide linolénique. La liqueur-mère fournit de grandes quantités d'acide linolique tétrabromé. J'ai dosé un grand nombre de fois le dérivé hexabromé insoluble et trouvé qu'à lui seul il renferme plus de brome que Lewkovitch n'en a trouvé pour l'absorption totale de brome. En dehors de cela, il existe des faits qui confirment ma manière de voir, faits consignés en partie dans un mémoire publié par Rowland Williams (1) qui, en sa qualité de chimiste d'une grande fabrique de linoléum, est particulièrement bien placé pour connaître cette question. Voici les résultats obtenus par Williams :

Nature de l'huile	Indice d'iode	Absorption de brome déterminée gravimétriquement	Indice d'iode correspondant au brome
Huile de lin	183,2	114,2	181,2
» »	192,9	120,7	191,5
» »	185,2	115,1	182,7
» »	195,5	119,2	189,2
» »	195,1	119,4	189,5
» » cuite, claire	175,1	111,3	176,6
» » » »	163,0	112,4	178,4
» » » épaisse	99,5	65,6	104,1
» » » »	96,9	59,9	95,1

On voit que, comme moi, R. Williams a trouvé dix fois autant de brome absorbé par l'huile de lin que Lewkovitch. Williams dit : « M'étant convaincu de l'exactitude de la méthode gravimétrique, surtout en ce qui concerne l'huile de lin, je la recommande en toute confiance comme étant, dans beaucoup de cas, plus commode et plus sûre que la détermination volumétrique de l'iode. »

Depuis le mois de décembre 1895, Williams a continué de travailler sur le même sujet et a consigné ses résultats dans une lettre qu'il m'a autorisé de publier. J'ai extrait des passages suivants :

« Pendant ces cinq dernières années, j'ai dépensé une bonne partie de mon temps à faire des analyses de l'huile de lin, crue ou cuite. Dans ces lignes, je ne parle que de l'huile de lin crue.

« Pendant les derniers 18 mois, j'ai fait environ deux cents déterminations gravimétriques de l'absorption de brome par l'huile de lin, en me servant de la méthode que vous avez décrite dans l'*Analyst*, t. XX, p. 50. Avec de rares exceptions, les nombres obtenus variaient de 110 à 120 %. La moyenne de 21 déterminations successives extraites de mon livre de laboratoire, est de 113,1. Le maximum étant de 122,5 et le minimum de 101,0. Deux échantillons que j'ai analysés dans le courant de cette semaine, m'ont donné 105,1 et 111,3. La moyenne de tous les résultats obtenus par votre méthode est de 112,2.

« Dans deux cas, j'ai obtenu des résultats trop faibles, soit 71,5 et 62,2 %. Je ne saurais expliquer d'une manière satisfaisante ce résultat anormal, le manque de temps m'ayant empêché de m'y attarder, mais à juger d'après les autres résultats obtenus, je n'ai aucune raison de soupçonner une falsification. Cependant, je crois que deux cents résultats concordants avec deux exceptions, sont suffisants pour convaincre qui que ce soit que les nombres donnés par Lewkovitch sont erronés — si toutefois ils se rapportent à de l'huile de lin crue. »

Je laisse ici M. Lewkovitch, pour donner quelques indications sur un moyen de déterminer l'indice d'iode des huiles — le facteur le plus important de l'analyse — avec assez de précision et avec la dépense minimum de travail et de temps. Après avoir démontré que, pour la plupart des graisses, il existe un rapport défini entre l'indice d'iode suivant Hübl et l'absorption de brome déterminée gravimétriquement, j'ai cherché à établir, en collaboration avec C. A. Mitchell, le rapport entre l'indice d'iode suivant Hübl et la chaleur dégagée lors de la bromuration des graisses.

En faisant dissoudre 1 gramme de la graisse ou de l'huile à examiner dans 10 centimètres cubes de chloroforme, soit dans un tube à essai entouré d'ouate, pour prévenir la perte de chaleur, soit dans un tube Dewar avec manchon à vide, et en y ajoutant une quantité suffisante de brome (1 centimètre cube), il se produit une élévation notable de température. Cette élévation de température est très petite pour l'huile de noix de coco qui, de tous les corps gras naturels, est celui qui possède l'indice d'iode le plus faible, et très grande pour l'huile de lin qui possède l'indice d'iode le plus élevé. Nous avons trouvé qu'il existait un rapport défini entre l'élévation de température et l'indice d'iode. Dans les conditions qui viennent d'être indiquées, l'élévation de 1° C. correspond à l'absorption de 5,5 % d'iode de la solution Hübl, comme le montre le tableau suivant :

Numéros	Corps gras	Elévation de température par la bromuration	Indice d'iode suivant Hübl	Indice d'iode calculé d'après l'élévation de température
1	Lard	10,6	57,15	58,3
2	»	10,4	57,13	57,2
3	»	11,2	63,11	61,6
4	»	11,2	61,49	61,6
5	»	11,8	54,69	64,9
6	»	11,8	63,96	64,9
7	»	10,2	57,15	56,1
8	»	10,4	57,80	57,2
9	»	9,0	50,38	49,5
10	»	11,0	58,84	60,5
11	Lard + 10 % d'huile de coton	11,6	64,13	63,8
12	Acides gras du lard	10,4	59,60	57,2
13	»	11,0	59,15	60,5
14	Graisse de mouton	8.1	44,48	44.5
15	»	7,6	39,70	41,8
16	Beurre	6,6	37,07	36 3
17	»	7.0	38.60	38,5
18	Acides gras du beurre	6,2	36.50	34,1
19	Huile d'amandes	17.6	96.64	96,68
20	Huile d'olive	15,0	80,76	82.5
21	Huile de maïs	21,5	122,00	118.2
22	Huile de coton	19,4	107,13	106.7
23	Huile de ricin	15,0	83,77	82,5
24	Huile de lin	30,4	160,70	167,2
25	»	31,3	154,90	172,0
26	Huile de rave	18.4	88,33	101.2
27	»	17,6	77,20	96,8
28	Huile de foie de morue	28.0	144,03	140,0
29	Huile d'olive	19,0	108,50	104 5
30	»	19,2	105,70	105.6
31	»	19,2	105,70	103,9

Il est évident que s'il n'existait pas de rapport défini entre la quantité de brome qui entre en combinaison avec la graisse, c'est-à-dire entre le poids du corps gras bromuré obtenu, et le degré de non-saturation représenté par l'indice d iode, on ne pourrait obtenir des résultats aussi réguliers que ceux consignés dans le tableau ci-dessus.

Depuis que j'ai fait ces recherches, j'emploie cette méthode presque tous les jours dans mon laboratoire, la plupart du temps, pour les corps gras comestibles. Dans un grand nombre de cas, j'ai contrôlé le résultat par la méthode Hübl, et jamais je n'ai trouvé une différence dépassant 3 ou 4 °/₀ exprimée en iode. J'ai fait ainsi plusieurs centaines de déterminations et j'ai été très satisfait des résultats obtenus. Je me dispense de les publier, attendu qu'ils confirment ceux contenus dans le tableau ci-dessus. Wilson confirme mes résultats et H. Wiley après avoir étudié à fond le sujet, conclut à l'adoption de ma méthode. En même temps, Wiley y apporte une modification utile en employant une solution de brome dans le chloroforme au lieu de brome pur.

Je ne me sers de ma méthode que pour les essais préliminaires. Pour tous les cas importants, je me suis imposé la règle de déterminer aussi l'indice d'iode d'après la méthode orthodoxe. Comme Lewkovitch, je suis d'avis que les méthodes bien établies ne doivent pas être modifiées à la légère. Mais si l'on tient compte de toutes les difficultés qui hérissent la méthode Hübl, on conviendra qu'une méthode dont l'exécution exige moins de minutes que la méthode Hübl n'exige d'heures, et qui donne des résultats suffisamment exacts, a quelque droit à l'existence.

Sur l'huile de bois du Japon.

Par **M. J. H. H. Jenkins.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1897).

Cette huile s'obtient en énormes quantités en Chine et au Japon par pression de graines d'*Alenrites cordata* et est employée principalement comme vernis et aussi pour l'éclairage. Des efforts ont été tentés en ces derniers temps en vue de l'introduire en Europe. En effet, il existe plusieurs industries, surtout la fabrication des vernis et des peintures à l'huile, où l'huile de bois pourrait être employée avec avantage. L'huile a été examinée, il y a plus de vingt ans, par Claëz (3) et plus récemment par Davies et Holmes (4).

L'échantillon d'huile que j'avais entre les mains était limpide et couleur d'or. Elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

Densié à 15°5	0,8385
Point de solidifieation	au-dessous de — 17°
Indice d'iode (Hübl)	165,7
Indice de saponification milligr. KOH	194
Nombre de ehner (acides gras insolubles)	96,4 °/₀
Matière insaponifiable	0,44
Réaction de la température spécifique	372
Acides gras libres (calculés en acide oléique)	3,84 °/₀

Le *mélange d'acides gras* a donné :

Point de fusion	37°C
Point de solidification	37
Indice d'iode (Hübl)	150,1

Viscosité. — La viscosité de l'huile à 15° a été déterminée à l'aide du viscomètre de Redwood. 50 centimètres cubes d'huile ont exigé 1 443 secondes pour traverser l'appareil. L'eau exige 28 secondes et l'huile de rave 470 secondes.

Essai de Valenta. — La température à laquelle s'est produit le trouble avec l'acide acétique glacial était située à 47°.

Essai au chlorure de soufre. — 5 grammes de l'huile ont été additionnés de 2 centimètres cubes de sulfure de carbone et de 2 centimètres cubes de chlorure de soufre, et le mélange a été remué à froid. Au bout de 1 minute et demie, le mélange s'est solidifié en une gelée épaisse et poisseuse. Le produit n'était pas même approximativement aussi dur que celui obtenu soit avec l'huile de ricin, soit avec l'huile de lin.

Propriétés siccatives. — 4 grammes de l'huile ont été chauffés au bain-marie bouillant dans une capsule plate de 7 centimètres de diamètre. Au bout d'un quart d'heure, une pellicule a commencé à se former autour des bords. Au bout de 2 heures, l'huile ne coulait plus quand la capsule était renversée ; elle était couverte entièrement d'une pellicule ridée. Le gain de poids moyen pendant quatre heures d'exposition était de 0,36 °/₀ par heure. A titre de comparaison, un échan-

tillon d'huile de lin a été soumis au même traitement. Au bout de 4 heures, il ne s'est point formé de pellicule et il n'y a pas eu d'augmentation de poids.

Essai à l'élaïdine. — Par cet essai un produit brun rouge a été obtenu. Une couche huileuse restait sur une portion à peu près solide.

Essai au nitrate d'argent suivant Becchi. — Chauffée pendant un quart d'heure avec du nitrate d'argent au bain marie bouillant, l'huile a donné une coloration rouge brun.

Autres essais. — L'acide sulfurique concentré produit dans l'huile un caillot noir. L'acide azotique (1,4) transforme l'huile au bout de deux minutes en une masse compacte qui, abandonnée à elle-même, devient plus foncée et friable. En faisant dissoudre 1 gramme de l'huile dans 5 centimètres cubes de chloroforme, ajoutant 5 centimètres cubes d'une solution saturée d'iode dans le chloroforme et remuant le mélange, celui-ci se prend au bout de quelque minutes en une gelée épaisse. Si, dans cet essai, on prend 2 grammes d'huile au lieu de 1 gramme, la gelée formée est tellement dense qu'elle peut être granulée. Une certaine quantité de l'huile a été chauffée, strictement à l'abri de l'air, d'abord pendant une heure à 150°, ensuite pendant deux heures à 200°, et finalement pendant deux heures à 250°. Aux températures situées au-dessous de 180°, il s'est dégagé une très petite quantité de gaz, mais aucun changement ne s'est produit dans l'état liquide jusqu'après l'échauffement à 250°, quand l'huile s'est transformée en une substance claire, solide et élastique. Ce produit particulier était insoluble dans les dissolvants usuels de l'huile, et ne montrait aucune tendance à entrer en fusion à la température à laquelle il s'était formé.

Sur l'huile de bois (Wood-oil).

Par **MM. G. De Negri et G. Sburlati.**

(*Atti de la Societa Linguistica di Scienze Naturali et Geografiche*, Vol. VII, Fasc. III).

Depuis environ quatre-vingts ans le Japon importe en Europe l'huile de bois.

Ce produit provient de la graine d'un arbre que les botanistes appellent Aleurites Cordata. Mull (1) (Elaeococea verrucosa. Ad. Jussieu. — Aleurites Japonica. Jak. — Dryandra cordata. Thumb. — Wood-oil. — Arbre à huile, de la famille des Euphorbiacées (2). Cet arbre est connu au Japon sous le nom de Abura-Giri (arbre à huile) ou sous celui de Jani Kiri (c'est-à-dire Kiri sauvage). Kiri est le nom japonais de la Paulownia imperialis dont les feuilles ressemblent assez bien à celles de l'arbre à huile, en sorte que l'Aleurites serait le Kiri sauvage (3).

Le Wood-oil croît spontanément et abonde dans les régions méridionales du Japon, où il est cultivé pour ombrager les voies publiques, surtout dans les provinces de Homodaki et de Zigo, dans les îles de Suruja, Musasi, Idzu et dans la partie centrale de l'île de Nippon (4).

Il croît aussi spontanément en Chine où il est connu sous le nom de Tong-Jeou ou Tunge, de même qu'en Cochinchine où on l'appelle Cay-deansow (5).

Le fruit de l'Aleurites est une petite drupe arrondie à péricarpe charnu. Par la dessiccation il s'ouvre et présente trois et même quatre valves qui contiennent autant de graines à noyau osseux, triangulaire, rugueux, long de 25 à 30 millimètres et recouvert d'un épiderme dur.

L'amande est blanche, onctueuse au toucher et ressemble par la forme et la grosseur à certaines variétés d'arachides.

Nous avons épuisé les graines avec la ligroïne dans un appareil à déplacement et avons déterminé ainsi la quantité de matière grasse qu'elles renferment Elles ont fournis 55,25 % d'huile ; l'expression n'a donné que 42 % (6).

L'huile obtenue par expression est limpide, légèrement colorée en jaune d'ambre, elle a une odeur particulière rappelant celle de l'huile de ricin de seconde pression ; elle est insipide et réfracte la lumière. Exposée en couche mince à l'action de l'air pendant 24 heures, elle se solidifie et forme une pellicule presque incolore, claire, transparente. Dès lors, elle doit-être conservée en vase clos que l'on prendra soin de remplir tout à fait. Soluble dans l'éther ordinaire, l'éther de pétrole, le chloroforme. Insoluble dans l'alcool absolu froid avec lequel elle forme une liqueur opalescente. Soluble dans l'alcool bouillant, mais par le refroidissement elle se sépare de nouveau. Ne se dissout pas dans l'acide acétique glacial, mais est soluble dans ce même acide bouillant. Vers 95° la solution acétique commence à devenir trouble.

Saponifiée avec une solution alcoolique de potasse, elle forme un savon cristallisable et complètement soluble dans l'eau. Les acides gras provenant de la décomposition de ce savon sont lé-

---

(1) 'Αλευρίτης à cause de la graine farineuse — (2) CAUVET. — *Matière médicale.* Paris, 1886-1-600. — (3) SEMMLER. — *Die tropische Agrikultur*, tome II, p. 462. BERNARDIN. — Classification des huiles. Gand. — (4) VILLON. — Les corps gras. 161. — (5) DE LANESSAN. — *Les Plantes utiles des colonies françaises.*

(6) Les graines provenaient du Japon et étaient exemptes d'enveloppe. Par l'expression à chaud on a un rendement plus fort, mais l'huile ainsi obtenue est peu estimée dans le commerce, elle est brune et présente une odeur pénétrante.

gèrement colorés en brun. La saponification avec l'oxyde plombique est longue et difficile. Le savon plombique est fusible au-dessous de 100°, il est seulement en partie soluble dans l'éther. Voici les propriétés caractéristiques de cette huile.

Poids spécifique à 15°	0,936
Point de congélation de l'huile (1) à partir de	2° à 3°
Points de fusion des acides gras	43°,8
Point de congélation des acides	31 ,2
Acidité calculée comme acide oléique °/₀	1 ,8
Indice de saponfication de l'huile	155 ,6
» » des acides gras	188 ,8
» d'iode de l'huile	159
» » des acides gras	159 ,42

Réactions colorées

Réaction d'Heydeureich : se colore en rouge brun, puis en noir. L'huile se prend en une masse gonflée, charbonneuse.

Réaction d'Hauchecorne : à froid aucune coloration, à chaud se transforme en une matière noire, transparente, compacte, résinoïde.

Réaction de Brullé : formation de grumeaux virant d'abord au violet, devenant ensuite noirs et la liqueur se décolore. Après 24 heures on ne constate aucun changement.

Réaction de Schneider : se colore légèrement en brun.

Réaction de Milliau : très forte coloration brune qui commence à se manifester déjà à froid.

Réaction de Bechi : coloration brune semblable à celle que l'on obtient avec l'huile de coton.

Réaction de Baudouin : Aucune coloration.

Si l'on évapore la dissolution dans le sulfure de carbone, en élevant à la fin la température à 100°, la matière grasse se prend par le refroidissement en une masse solide à structure cristalline fondant vers 34° et se congelant à 32°. Ce fait a été également constaté par J. Cloez (2) qui trouve que cette masse solide a la même composition chimique que l'huile liquide.

Nous avons cherché à obtenir la matière grasse par ébullition de la graine réduite en farine avec de l'eau, et nous avons séparé une huile liquide qui, après vingt-quatre heures, s'était transformée en une masse solide blanche se saponifiant partiellement. L'indice de saponification de même que l'indice d'iode étaient descendus respectivement à 147,8 (3) et 144,5 tandis que pour l'huile encore liquide, c'est-à-dire à peine séparée de l'eau, nous avons trouvé 102,5 comme indice de saponification et 153,3 comme indice d'iode.

D'après S. Cloez (4) l'huile extraite récemment par pression à froid contient 75 °/₀ d'oléomargarine et 25 °/₀ d'oléïne ordinaire.

Par la saponification avec une lessive alcoolique de potasse en tube scellé, pour éviter l'oxydation, on obtient un acide pui cristallise en lamelles rhomboïdales fondant à 45° ; il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, les hydrocarbures liquides et l'alcool.

Sous l'action de l'air il s'altère rapidement et se transforme en une matière molle, transparente, durcissant avec le temps ; après quinze jours d'exposition à l'air son poids augmente de 8,5 °/₀. Sa formule chimique déduite de l'analyse élémentaire serait $C^{17}H^{30}O^2$. Cet acide fut nommé d'abord par Cloez acide margarolique ; dans la suite il l'appela acide oléomargarique. C'est un homologue des acides sorbique, linoléïque, palmitique $C^{16}H^{28}O^2$. A côté de celui-ci, Cloez obtint un acide liquide qui en diffère par sa composition et par quelques propriétés, acide auquel il donna le nom d'acide oléolique. Son sel plombique est soluble dans l'éther, ce qui le distingue de l'oléo margarate plombique qui, lui, est tout à fait insoluble.

Une propriété curieuse de l'huile d'Aleurites obtenue par pression à froid, propriété signalée pur Cloez et confirmée par l'expérience, c'est qu'elle se solidifie sous l'influence de la lumière, même à l'abri du contact de l'air, quand on l'expose durant vingt heures environ à l'action directe des rayons solaires. Ce sont les rayons les plus réfrangibles du spectre qui produisent cette transformation.

La substance solide qui en résulte, sans que l'on constate une augmentation en poids, fond à 32° ; elle est parfaitement neutre comme l'huile liquide, exempte d'acides gras libres et ne cède point à l'eau de glycérine.

---

(1) Il faut prolonger le refroidissement pendant quatre heures au moins. — Lorsque l'huile est ancienne le point de congélation s'abaisse. L'huile extraite par pression à froid depuis six mois environ commence à se congeler à — 21° ; l'huile extraite par la ligroïne depuis six mois également reste transparente et tout à fait liquide à — 21°. — Cloez observa qu'à — 18° l'huile s'épaissit sans perdre de sa transparence et sans cristalliser. Cloez fit probablement son expérience avec une huile ancienne ou bien obtenue par dissolution. — (2) *Comptes rendus*, LXXXI, 469.— (3) A peu près 10 °/₀ de la substance solide résistaient à la saponification.—(3) *Comptes rendus*, LXXXI-LXXII.

L'huile solide soumise à la saponification fournit à Cloez, par l'action de la lumière, un mélange d'acides gras solides. Par cristallisation répétée dans l'alcool, il sépara un acide fusible à 72° qu'il nomma acide stéaroléique ou oléostéarique.

Les propriétées caractéristiques de l'huile du commerce présentent quelques différences avec celles de l'huile que nous avons obtenue par pression à froid.

Poids spécifique à 15°	0,941
Indice de sponification	172
Indice d'iode	161
Acidité calculée comme acide oléique °/₀	0,39

Il est probable que l'huile du commerce est un mélange d'huiles provenant de graines de différentes espèces d'Aleurites qui, quoique décrites comme provenant de quelques pays de l'ancien continent, se trouvent probablement aussi dans les forêts du Japon et de la Chine ; de plus, cette huile du commerce a absorbé de l'oxygène de l'air. Et, comme le signale de Lanessan il est probable que sous le nom de Baucoulier, les voyageurs ont confondu plusieurs variétés d'Aleurites. On admet généralement que l'huile de Baucoulier provient de l'Aleurites moluccana, arbre des régions tropicales de l'ancien continent.

On le trouve aux Moluques, à Java, île de la Trinité, Tahiti, aux Philippines.

Mais il n'est pas improbable que sous le nom de Baucoulier on trouve dans le commerce de l'huile d'Aleurites Cordata et d'autres espèces.

L'Aleurites augustifolia qui abonde dans la Nouvelle-Calédonie ressemble et par ses propriétés et par l'huile qui en est extraite à l'A. cordata, à telle enseigne que l'on pourrait croire que c'est la même plante.

D'après De Lanessan la graine de l'augustifolia est formée par une enveloppe très dure qui contient une amande blanche, d'un goût agréable et qui rappelle l'arachide.

L'amande est purgative et renferme une huile qui, obtenue par pression, est transparente, couleur de l'ambre, d'une odeur agréable, insipide mais laissant dans l'arrière-bouche une saveur âcre. Elle se résinifie à l'air. Etant éminemment siccative, l'huile de l'Aleurites cordata et très appréciée dans l'industrie pour la fabrication des vernis.

Dans les provinces chinoises de King-si, — Ci-Kiang et Szechouen, cette huile est fabriquée en grande quantité et constitue un des plus importants objets de commerce. Elles sert en Chine, au Japon et autres pays, à rendre le bois imperméable à l'humidité, à calfater les barques, à vernir les meubles, les ombrelles et à imperméabiliser les tissus. D'où les noms de Aleurites vernicia Spreng. — Vernicia montana Lour. — Dryandra vernicia. Correa. Rhus vernicia.

Il est fort probable que ces propriétés doivent être attribuées à une gomme ou gomme-résine qui découle spontanément des différentes espèces d'Aleurites. Cette gomme entre dans la composition des vernis chinois.

A ce propos Lindley affirme que le vernis à laque de Ceylan est fabriqué avec l'huile et l'exsudat de l'Aleurites laccifera.

Dans une communication faite à la Société française d'acclimatation, Dabry de Thiersait, consul français à Canton (1876), dit que l'huile de l'Aleurites cordata et le vernis du Rhus vernica servent à fabriquer la laque du Japon si réputée dans le monde entier.

L'importance toujours croissante de ce produit avait depuis longtemps déjà attiré l'attention du directeur des jardins de Kew. Dans son rapport de 1880 il affirme avoir importé du Szechouen des graines de cet arbre, et les avoir distribuées à Ceylan, dans la Guyane, à la Jamaïque et à Zanzibar. Et à ce propos Semmler fait remarquer que les Anglais, une fois qu'ils découvrent dans la zone tropicale un produit commercial qu'ils jugent digne d'attention, cherchent à l'introduire dans leurs colonies tropicales de manière à augmenter la richesse de ces colonies et à être indépendants pour ces produits des autres nations. La réalisation systématique de ces problèmes est confiée aux jardins de Kew qui, tout en étant en Angleterre même, constituent le point central d'échange. De là les graines et les plantes cultivées sont expédiées dans les colonies anglaises.

Les Français également ont reconnu l'importance de cette plante tropicale qu'ils ont importée en Algérie, mais les résultats obtenus nous sont inconnus.

L'huile de bois du Japon ne doit pas être confondue avec l'huile de bois indienne. Cette dernière est ainsi nommée avec plus de raison encore que la première, vu qu'elle provient non des graines, mais du bois même des arbres gigantesques de la famille des Dipteracées, savoir : Dipterocarpus turbinatus Gaert. — D. laevis. Ham. — D. Indicus Bedd. originaires de l'est du Bengale, de Chittogang et Peng à Singapore.

Il existe une autre variété de ce même genre et donnant le même produit, ou du moins un produit analogue, mais il a une importance commerciale moindre.

La majeure partie de cette huile vient de la côte du Burmala ou on en fait l'extraction en faisant sortir l'oléorésine du bois par l'intermédiaire de la chaleur.

Le Wood-oil, huile de bois indienne, est connu sous le nom de Gurjun ou Gurgine ; ce n'est pas une huile grasse, mais un liquide dense, visqueux, fluorescent, composé d'une huile essentielle et de résine. Dans les pays orientaux on en fait usage, soit seule, soit mélangée pour vernir le bois et le préserver des fourmis blanches.

Sur l'huile de Mocaya du Paraguay

Par MM. **G. De Negri et G. Fabris.**

(*Journal de Pharmacie de Trieste*, n° 12, année I.)

La maison Scerno et Gismondi de Sampierdarena a reçu du Paraguay un petit échantillon de fruits de Mocaya dont la graine renferme une huile comestible.

Le Mocaya du Paraguay ou Acroconnia sclerocarpa Mact. (Coccos sclerocarpa) est un arbre de la famille des Palmiers acrocomiacés. Le genre Acrocomia est très répandu dans l'Amérique tropicale et notamment au Paraguay où de grandes bandes de territoire sont couvertes d'une végétation luxuriante ; l'Acrocomia sclerocarpa y est très abondante.

Daydow Jakson ne mentionne dans l'Index Kewensis plantarum que onze variétés d'Acrocomiacées qui se trouvent au Paraguay, dans la Guyane, l'île de la Trinité, le Mexique, la Bolivie, le Nicaragua et l'île Saint-Dominique.

Le fruit du Mocaya est une drupe globulaire, de couleur vert olive, quand il est mûr ; il est fibreux, l'endocarpe est ligneux, très dur, la graine est huileuse. Le fruit sec ressemble à la la noix de galle du Quercus ruber, mais il est un peu plus gros que ce dernier.

Cent kilogrammes de fruits desséchés fournissent à peine 6kg.3 d'amandes, de sorte que l'exportation de ce produit ne sera possible que lorsqu'on lui enlèvera dans le pays d'origine même la partie inutile, c'est-à-dire l'enveloppe ligneuse.

Le gouvernement du Paraguay, comprenant l'importance commerciale du fruit du Macayo, institua un concours pour la construction d'une machine qui permettrait de débarrasser le fruit rapidement et économiquement de sa partie inutile, une machine qui briserait l'enveloppe ligneuse sans blesser l'amande. Nous ignorons le résultat de ce concours.

Avec la ligroïne nous avons extrait de la graine 65 °/₀ d'une huile concrète ; avec le sulfure de carbone le rendement fut à peu près le même. La quantité que fournira l'expression sera sans doute moindre, mais dans tous les cas elle ne sera pas inférieure à 50 °/₀. La séparation de l'huile réussit plus difficilement, si l'on soumet à une ébullition prolongée la graine réduite en farine. Pour faciliter la séparation il est nécessaire d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique pour saccharifier la fécule.

L'huile de Mocaya a la consistance du beurre ; elle est blanche et présente une légère odeur qui rappelle distinctement celle de l'huile de coco. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole ; elle n'est que peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans ce véhicule à 90°. Par le refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer des cristaux aciformes disposés en rosettes. Elle est peu soluble dans l'acide acétique glacial à froid, mais s'y dissout facilement par une légère élévation de température.

Après avoir chauffé l'huile au bain-marie pendant deux jours et sous pression réduite, on en a fait l'analyse, et voici les constantes trouvées :

Point de fusion de l'huile	24° — 29°
» de congélation 22°, se congèle lentement jusqu'à	15°
» de fusion des acides gras	23° — 25°
» de congélation des acides gras	22° — 20°
Indice de saponification	240,65
» d'iode	24,63
» acide (acide oléique)	4,50
» de saponification des acides gras	254,00
» » » » non volatils	244,80
» de Reichert (pour 5 gr. de substance)	7

Réactions colorées

Réaction d'Heydenreich : coloration jaune clair.
Réaction d'Hauchecorne : coloration jaune clair.
Réaction de Brullé : décoloration.
Réaction de Becchi : aucune coloration.
Réaction de Milliau : aucune coloration.

Toutes ces propriétés rapprochent cette huile de l'huile de coco, surtout les caractères organoleptiques et l'indice de Reichert qui est très caractéristique pour cette huile.

On remarque cependant que l'huile de Mocaya a un indice d'iode beaucoup plus élevé et un indice de saponification moindre que les indices correspondants de l'huile du Coccos nocifera. D'où l'on peut conclure que la première est plus riche en acide oléique.

ALCOOL — BIÈRE — FERMENTATION

Dosage des sucres préexistant dans le malt.

Par **M. Morris.**

(*Journ. of the Feder. Inst. of Brewing*; *Woch. für Br.* 1896, 566).

Les industriels anglais attachent une grande importance à ce dosage, ainsi qu'à celui des matières azotées non coagulables, et ils considèrent que le rapport des chiffres obtenus dans ces deux déterminations est un bon caractère pour apprécier le travail au germoir.

Avant les recherches présentes de Morris, on faisait le dosage de la façon suivante : on faisait une infusion de malt dans l'eau froide, on en prenait la densité, et celle-ci divisée par 0,00386 donnait l'extrait total de l'infusion. Dans l'infusion on déterminait les matières azotées, les cendres et l'acidité, et la différence entre l'extrait total et la somme de ces trois quantités représentait les hydrates de carbone préexistants.

Morris a essayé de donner une méthode meilleure, et d'abord il a cherché à déterminer comment varie la composition de l'infusion avec le temps, la température, etc.

Pour le temps, la densité de l'infusion augmente jusqu'à environ deux heures de contact ; ensuite l'accroissement n'est plus très considérable. Il existe cependant et, d'après l'augmentation des pouvoirs rotatoires et réducteurs, Morris pense qu'il y a formation de maltose par la diastase aux dépens de l'amidon du malt.

En employant à l'infusion, non de l'eau pure, mais une solution faible d'acide salicylique qui empêche l'action de la diastase, on obtient des infusions plus riches en extrait, tant que la dose d'acide ne dépasse pas 0,15 °/₀ environ : pour les solutions plus concentrées, la densité de l'infusion est moindre qu'avec l'eau pure. L'accroissement d'extrait répond à une augmentation de cendre, de matières azotées et d'hydrates de carbone préexistants.

Par exemple, sur un même malt, Morris a fait l'analyse de l'infusion obtenue : A avec de l'eau pure ; B avec une solution à 0,05 °/₀ ; C. avec une solution à 0,25 °/₀ acide salicylique.

On obtient les résultats suivants :

	Densité	Albuminoïdes °/₀	Cendres °/₀	Acidité °/₀	Hydrates de carbone solubles
A	1,00689	2	1,19	0,11	14,5
B	1,00742	2,34	1,26	0,11	15,5
C	1,00679	2,30	1,41	0,11	13,8

D'autre part, la température de l'eau et le degré de friabilité du malt sont importants. En opérant l'infusion à trois températures différentes, 15°, 21° et 26°5 pour un même malt, on trouve :

Température	Densité	Albuminoïdes	Cendres	Hydrates de carbone solubles
15°	1,00917	2,19	1,19	15,63
21°	1,00950	2,47	1,10	16,12
26°,5	1,0126	2,65	1,34	21,42

En outre, à température égale, la quantité de matière dissoute est d'autant plus forte que le malt est mieux désagrégé, ce qui fait supposer une attaque de l'amidon par la diastase.

Morris déduit de ces recherches qu'il faut conseiller pour le dosage des sucres préexistants l'infusion par une solution faible d'acide salicylique, pendant un temps donné et à une température déterminée.

Pour trouver une nouvelle méthode de dosage, Morris a essayé l'action de la levure sur l'infusion de malt, la densité de celle-ci étant connue ; on emploie un peu de levure pressée et lavée : après fermentation, on filtre, on débarrasse le filtrat d'alcool, on le ramène à son volume primitif et on prend la densité. La différence des densités divisée par 0,00386 donne l'extrait fermenté, que l'on admet constitué par les hydrates de carbone solubles. D'autre part, on les détermine par l'ancienne méthode (différence de l'extrait avec la somme albumine + cendres + acidité).

Soit a les hydrates de carbone solubles dosés par différence et a' d'après l'extrait fermenté. On trouve :

	a	a'	$\frac{a' \times 100}{a}$
1.	15,6	11,7	74,8
2.	16,3	12,3	75,7
3.	15,7	11,8	75
4.	13,4	9,6	71,6
5.	15,6	11,2	71,9
6.	13,3	9,1	68,4
7.	13,7	9	65,4
8.	16,1	10	62,3

Le procédé ne peut donc convenir, puisqu'il n'y a pas de rapport constant entre les quantités d'hydrates de carbone solubles trouvés par les deux méthodes.

Morris a ensuite déterminé la valeur en glucose des sucres réducteurs de l'infusion, avant et après fermentation. Les résultats ne concordent guère avec l'ancienne méthode, ce que Morris explique par ce fait que les hydrates de carbone dissous sont un mélange d'un grand nombre de substances de pouvoir réducteur différent. Les sucres exprimés en glucose représentent de 42 à 56 °/₀ de la quantité trouvée.

Enfin Morris a comparé l'infusion aqueuse de malt à l'infusion alcoolique d'après la méthode de O. Sullivan (*Journ. of the Chemical Society Trans.*, 1886, p. 58). On a dosé en outre la saccharose, la maltose, la dextrose et la levulose. On trouve la même quantité de saccharose très sensiblement par infusion alcoolique ou aqueuse ; par fermentation on trouve plus de sucre dans l'extrait aqueux, ce qui s'explique parce que l'eau a dissous une certaine quantité de matières azotées et de sels qui n'existent pas dans l'extrait alcoolique, et qui sont éliminés par la fermentation.

Dans le tableau suivant, on donne pour divers malts :

A. Les hydrates de carbone °/₀ dans l'extrait alcoolique.

B. Les sucres réducteurs en glucose dans l'extrait alcoolique, dosés après fermentation.

C. Les hydrates de carbone dosés dans l'extrait aqueux par fermentation.

D. Les sucres réducteurs en glucose dans l'extrait aqueux dosés après fermentation.

Malts	A	B	C	D
1	46,3	42,3	57,6	51,8
2	48,6	47,1	67,6	59,1
3	50,1	16,1	66,4	59,9
4	51,6	49,4	69,5	59,5
5	46,4	43,7	62,4	49,2
6	48,1	43,7	69,6	60,2

Il y a un rapport assez constant entre les sucres existant réellement dans l'extrait alcoolique et ce qu'on dose par différence dans l'extrait aqueux. La valeur moyenne du nombre de la colonne A est 48,5 c'est-à-dire qu'en moyenne, dans les six malts considérés, les sucres représentent 48,5 °/₀ de l'extrait. Si nous appliquons ce pourcentage aux chiffres réels trouvés pour les six malts en question, il y a accord convenable avec les sucres dosés par différence dans l'infusion aqueuse :

Sucre réel °/₀	Sucre par différence	Sucres calculés
7,81	16,89	16,10
5,03	10,35	10,37
7,03	14,02	14,49
5,52	10,60	11,38
6,56	14,13	13,52
6,02	12,51	12,41

Aucune autre méthode ne donne, dit Morris, une concordance semblable. Les conclusions sont les suivantes :

1° En faisant macérer du malt concassé avec de l'eau à 15°,5, il n'y a pas d'action sensible de la diastase pendant les trois premières heures ; par un contact plus long il y a formation de maltose.

2° Si l'on opère à température plus élevée, l'action de la diastase est d'autant plus énergique que la température est plus haute ; toutefois, entre 15 et 21° cette action est négligeable.

3° Mieux le malt est désagrégé, et plus l'influence de la température est considérable.

4° Il y a une relation assez constante entre les sucres préexistants réellement et le chiffre que fournit la méthode par différence appliquée à l'infusion aqueuse.

5° Il ne paraît, au contraire, y avoir aucune relation entre les quantités réelles de sucre et celles que l'on déduit du pouvoir réducteur ou de la fermentation ; ces deux derniers procédés doivent donc être abandonnés.

Etude sur la conservation et la composition du houblon.

Par **M. Behrens.**

(*W. für Brauerei*, 1806, p. 802.)

La conservation du houblon n'a pas encore pu être réalisée d'une façon parfaite, et malgré les essais faits, d'ailleurs, sans succès, en employant une atmosphère d'acide carbonique, c'est encore la conservation en vase clos et au froid qui donne les meilleurs résultats. L'auteur s'est proposé d'étudier quelques-uns des facteurs qui produisent la détérioration du houblon avec le temps.

I. — Les microorganismes du houblon

On trouve sur le houblon du commerce un grand nombre de moisissures et de bactéries ; on a attribué à quelques-unes de ces dernières l'altération des cônes, et notamment la production de triméthylamine. L'auteur a déterminé, pour un certain nombre d'échantillons, le nombre de colonies par gramme :

	Colonies	Moisissures
Houblon de l'Institut botanique de Carlsruhe.	13.637.600	422.800
— soufré	8.056.300	169.200
— russe non soufré	141.000	23.650
Saaz soufré.	25.000	»
Californie soufré.	3.500	»

En conservant le houblon au sec, le nombre de colonies diminue sensiblement ; ainsi, celui de l'Institut botanique, après six mois de garde, ne donnait plus que 3 millions de colonies au lieu de 13 millions.

On a employé comme milieu de culture, pour la numération des colonies, un extrait de houblon par l'eau bouillante (1 de houblon pour 10 d'eau) additionné de 10 % de gélatine. Les colonies comprenaient des bactéries en bâtonnets, des levures et des moisissures, ces dernières en très faible nombre pour les houblons de Saaz et de Californie indiqués plus haut.

Les ferments sont, évidemment, apportés du dehors sur les cônes par les vents ou les insectes ; et, d'ailleurs, le nombre de colonies ne peut avoir aucun intérêt pour apprécier la qualité du houblon. C'est seulement dans le cas où l'on utilise le houblon cru, que cette recherche pourrait avoir de l'importance. Le houblon très humide pourrait également subir des altérations par suite du développement de ces ferments pendant la conservation, mais cela n'a pas lieu, même pour une teneur en eau de 8-10 % et, pour de tels houblons, on n'a pas à redouter l'échauffement spontané.

La cause de ce dernier est, d'ailleurs, comme pour les fourrages, la présence de bactéries, car un houblon chauffé à 100° dans un courant de vapeur et, par conséquent, humide, n'a pas produit d'échauffement par sa conservation en vase clos.

Behrens avait indiqué comme cause de l'échauffement spontané un bacille, appelé par lui bacille lupaliperda, qui donne dans les bouillons une fluorescence verte, et qui fournit, avec certains principes du houblon, de la triméthylamine. Etant donné que ce bacille accompagne seulement les phénomènes de putréfaction sans en être la cause directe, Behrens n'ose plus affirmer que le bacille lupaliperda soit l'agent de l'altération ; en 1894 et 1895, il n'a pu retrouver ce bacille, quoique certains houblons montrassent les phénomènes habituels de l'échauffement spontané, toutefois, sans production de triméthylamine.

Il faut donc admettre, tout au moins, que le bacille lupaliperda est la cause de production de la triméthylamine. C'est un bâtonnet, ayant environ 0,68 μ d'épaisseur et une longueur variant de 2 à 5 μ. Il appartient à la catégorie des fluorescents. Dans un bouillon au succinate d'ammoniaque à 1 %, il se forme rapidement un trouble, et les bacilles, par leur mobilité, rappellent le bactérium termo ; sur gélatine, on obtient des colonies blanches, à contour rond ; la gélatine devient fluorescente, sent la méthylamine et se liquéfie lentement.

Le bacille vit dans les extraits de houblon acides ou neutralisés par le carbonate de soude, dans le bouillon, les solutions de succinate d'ammoniaque et asparagine, mais non dans les solutions de peptone, à moins qu'elles n'aient été additionnées de glucose ou de saccharose. Ce dernier n'est pas inverti. Le bacille ne liquéfie pas non plus l'empois d'amidon ; enfin, il perd de plus en plus la propriété de liquéfier la gélatine, quand on le cultive à plusieurs reprises sur plaques.

Les cultures dans l'asparagine ou les sels organiques ammoniacaux contiennent de l'ammoniaque libre ; dans les bouillons de gélatine et d'agar, il y en a outre de la triméthylamine. La fluorescence n'apparaît pas si le liquide prend une réaction alcaline.

Dans les extraits de houblon, il y a du sucre consommé par le bacille, car le pouvoir réducteur de la solution diminue.

Un autre parasite du houblon est un aspergillus, ressemblant tout à fait à l'aspergillus glaucus ;

pour déterminer son action, on a ensemencé des spores dans un extrait de houblon stérilisé, et on a analysé le liquide au bout de soixante-quinze jours ; les chiffres sont rapportés à 100 centimètres cubes.

	Liquide	
	Primitif	Après culture
Résidu solide	2gr,376	1,424
Tannin	0 ,329	0,310
Sels organiques de chaux	0 ,768	0,504
Sucre	»	0
Bicarbonates	0	0,125
Carbonates	0	0,054
Réaction	Acide	Alcaline

On trouve également sur le houblon un Pénicilium, voisin du Pénicilium glaucum, et qui détruit plus de substances dissoutes dans l'extrait de houblon que l'aspergillus précédent.

De nouveau essais ont montré que, comme l'avaient annoncé Brown et Morris, il existe dans le houblon des levures anaérobies facultatives et pouvant provoquer la fermentation, mais elles ne semblent pas exister dans tous les houblons, même avant le soufrage. On a opéré la culture dans une atmosphère d'hydrogène, et, dans ce dépôt, on a retrouvé de nombreuses cellules de levures, quelques-unes analogues aux pastorianus. On rencontrait également de nombreux octaèdres d'oxalate de chaux. Il en résulte que la conservation du houblon dans l'acide carbonique ne le préserve pas de l'altération.

Le houblon, par ses levures et sa diastase, est capable de former de l'alcool et du sucre aux dépens de l'empois d'amidon. On a obtenu, en effet, une fermentation anaérobie dans un courant d'hydrogène, en ajoutant à de l'empois d'amidon un certain nombre de cônes de houblon.

Dans l'extrait de houblon sucré on a pu produire, avec les levures du houblon, 8 °/0 d'alcool en volume et dans du moût de vin 14 °/0. Ce sont donc des levures énergiques.

On a constaté, par un essai fait avec de l'extrait de houblon, que ces levures n'attaquaient pas le tannin.

Les essais d'isolement de ces levures sur plaque montrent, à l'œil nu, deux espèces : l'une à petites cellules, analogue à l'apiculatus, l'autre à grosses cellules, formant des spores d'une façon semblable à celle du sacch. Ludwigii. Cette dernière seule a été isolée et caractérisée.

II. — Contribution a la connaissance des principes du houblon

On évalue ordinairement la qualité du houblon, d'abord par son origine, ensuite d'après son aspect, sa couleur, son goût et son adhérence quand on le presse, toutes considérations qui sont caractéristiques pour les gens ayant l'expérience du commerce des houblons, mais qui n'ont rien de commun avec la plus ou moins grande valeur du houblon au point de vue de la brasserie.

On n'a pas trouvé jusqu'ici le moyen de déterminer scientifiquement la valeur du houblon. Dans les essais déjà faits, on a suivi deux méthodes : la première est d'ordre mécanique et physique et fait dépendre la qualité du houblon uniquement de la quantité de lupuline ; l'autre est d'ordre chimique, et repose sur l'extraction du houblon par l'alcool ou l'éther, c'est-à-dire, en somme, sur le dosage des matières grasses et résineuses.

Le rôle du houblon dans la précipitation des matières azotées est très faible, et le tannin agit surtout dans la cuisson pour décolorer les moûts. Hayduck a montré, d'autre part, que plus le moût est houblonné et plus la proportion d'azote assimilé par la levure est considérable ; et Aubry a constaté que l'atténuation était plus forte pour le moût houblonné, ce qui serait d'accord avec le fait d'une meilleure nutrition.

L'acidité du houblon n'a pas été souvent envisagée comme importante. Jusqu'ici, cependant, Belohonbek a trouvé, pour un même moût, une acidité de 0,0294 sans houblon, contre 0,0594 avec houblon. Morris a observé de son côté, après le houblonnage, des accroissements d'acidité de 46, 82 et 83 °/0.

On a déterminé l'acidité de divers houblons, en opérant comme pour un moût sur l'extrait aqueux. On a trouvé pour 100 grammes de houblon séché à l'air :

Institut botanique,	1893	6,75 °/0	Kent	1894	2,81 °/0
— —	1894	5,06	Sussex	—	3,40
Spalt-ville	—	4,08	Saaz	—	3,17
Wollnzach-Au	—	3,13	Californie	—	3,04
Spalt campagne	—	4,08			

L'acidité varie donc beaucoup d'un houblon à l'autre, et aussi avec l'année.

Il est possible que, pour les brasseries travaillant avec des levures de plusieurs races, une augmentation d'acidité puisse provoquer une sélection parmi ces races.

On a essayé d'examiner l'influence du bain d'acidité sur la fermentation, en ajoutant à un même moût de bière stérilisé 1, 2, 4 grammes d'acide citrique par litre. L'accroissement d'acidité rend la fermentation moins rapide à partir, mais la quantité d'acide carbonique dégagé est la même ainsi que l'atténuation, au moins dans les limites de concentration adoptées.

En comparant les quantités d'alcool et d'acidité d'un moût fermenté, houblonné ou non, et houblonné puis neutralisé au carbonate de soude, on trouve :

	Acidité lactique	Alcool en poids
Sans houblon	0 gr. 0544	2,731
Houblonné acide avant fermentation . .	0 0907	»
— — après fermentation . .	0 1269	2,874
Houblonné neutralisé avant fermentation.	»	»
— — après fermentation.	0 0181	2,887

Le houblon a donc augmenté l'acidité et l'atténuation, comme l'avait indiqué Aubry. Mais on observe également que le départ est moins rapide pour le moût houblonné. Il est vrai que cette dernière action est insensible en pratique.

Au point de vue de la stérilisation, l'acidité du houblon et surtout les résines sont efficaces. En effet, une infusion de foin, naturellement putrescible, reste stérile après ébullition avec du houblon. Quand celui-ci est employé débarrassé de résine, mais encore acide, le subtilis seul se développe.

Quels sont les acides qui causent l'acidité du houblon ? On a cité les acides acétique, butyrique, valérique, malique, citrique, oxalique, sulfurique, silicique et phosphorique. L'acide oxalique étant à l'état de sel de chaux insoluble ne compte pas pour l'extrait aqueux ; les acides acétique, butyrique et valérique sont des produits d'altération.

Il n'existe, en réalité, que les acides phosphorique, malique et citrique à l'état libre ou de sels acides, l'acide tannique et des traces de nitrate et de sulfates neutres. On a trouvé pour 100 cc. d'un extrait de houblon à 1/20.

SiO^2	0,018	Acide malique	0,050
P^2O^5	0,043	K^2O	0,091
SO^3	0,014	CaO	0,011
Acide citrique	0,249		

On a dosé les acides phosphorique et silicique dans les cendres. Pour les acides citrique et malique, on a procédé comme suit : à l'extrait on ajoute de la potasse jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis du chlorure de calcium et de l'alcool jusqu'à précipité, composé surtout de citrate de chaux. On filtre, lave le précipité avec de l'alcool étendu de son volume d'eau, et on ajoute au filtrat de l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On a ainsi le malate de chaux.

On dissout chaque précipité dans HCl étendu. On évapore à sec, refroidit par l'eau filtrée, et on dose volumétriquement les acides libres.

Les acides organiques diminuent de proportion quand le houblon est exposé à la lumière ; en outre, lorsqu'ils ne sont pas en quantité suffisante, le houblon peut prendre une teinte brune. Celle-ci apparaît, en effet, très aisément quand les cônes sont humectés avec une solution faiblement alcaline. Or, les moisissures existant sur le houblon consomment des acides organiques ou plutôt leurs sels, et la réaction peut alors devenir alcaline. On a comparé deux échantillons du même houblon, dont l'une, attaquée par le pénicilium était devenue rouge :

	Matière sèche	Extrait aqueux	Extrait alcool	Extrait éther	Acidité
Houblon vert . .	94,55	24,68	24,92	19,60	3,00
— brun . .	98,89	16,51	25,63	23,25	1,02

Mais, étant donné l'action destructive exercée par la lumière sur les acides organiques, on peut penser que le pénicilium n'a pas eu d'action spéciale, et il n'est pas certain qu'un ferment intervienne dans la coloration rouge ou brune des cônes.

III. — Soufrage du houblon

Le résultat du soufrage est de stériliser dans une certaine mesure le houblon, et de le rendre plus facile à sécher, parce qu'il ne retient plus d'eau combinée.

Or, ce dernier effet est considéré par Behrens comme illusoire ; il a soufré très fortement un échantillon de houblon (5 grammes de soufre °/₀), et l'a desséché en même temps qu'un poids égal du même houblon non soufré. Le poids final fut le même, c'est-à-dire que le taux d'humidité était devenu identique, pour le houblon nature comme pour le soufré.

Comme désinfectant, l'acide sulfureux, aux doses pratiquement utilisées de 1 à 2 kilogrammes de soufre brûlé par 100 kilogrammes est insuffisant, et il reste certainement des germes dans l'intérieur des cônes. Dans l'air des tourailles ordinairement employées au soufrage, Kammerer a trouvé, en moyenne, 0,18 °/₀ d'acide sulfureux en volume, c'est-à-dire une proportion trop faible pour donner une action antiseptique énergique.

Pour étudier directement l'action du soufrage, on a introduit le houblon dans un grand cylindre de verre, en le tassant assez fortement. Un tube de verre plongeant au fond amène l'acide sulfureux, un autre tube affleurant à la surface sert à l'évacuer. L'acide sulfureux était produit tantôt par la combustion du soufre, tantôt par la réaction de l'acide sulfurique sur du sulfite de soude.

On ensemence du bouillon ; d'une part avec du houblon nature, d'autre part avec du houblon soufré. Au bout d'une semaine, deux des flacons sur trois ensemencés avec le houblon soufré montrent un développement bactérien, composé d'une espèce voisine de Myconostoc Cohn, mais non étudiée de plus près.

A la même époque, le houblon non soufré donna dans tous les flacons un développement de bactéries, dont quelques-unes fluorescentes

Le soufrage paraît donc avoir quelque effet, mais incomplet, même en employant une dose de soufre cinq fois plus forte que celle ordinairement utilisée ; l'effet est encore moindre quand l'acide sulfurique est produit, non par la combustion du soufre, mais par un sulfite et de l'acide sulfurique, c'est-à-dire à froid.

L'effet le plus certain du soufrage est l'amélioration de couleur ; d'ailleurs, une partie de l'acide sulfureux absorbé par les cônes, reste seule inaltérée, une autre portion se change en acide sulfurique très rapidement, et le reste se combine avec certains principes du houblon en donnant des composés détruits par l'action des alcalis.

Ces essais ayant montré que l'acide sulfureux a une action peu sûre et incomplète au point de vue de la stérilisation du houblon, on a essayé d'autres corps, notamment l'aldébyde formique et le chloroforme. Le houblon enfermé en vase clos au contact de vapeurs de formaline, n'était pas encore stérilisé.

Pour le chloroforme, on a également soumis le houblon à l'action de vapeur pendant trois jours. On a trouvé pour le nombre de colonies par gramme de houblon :

Nature	3.178.000 colonies	et 704.200	de moisissures
Chloroformé	552.500	— 33.550	—

Le nombre de colonies, après chloroforme, est donc six fois moindre, et celui des moisissures vingt fois moins considérable.

Le traitement au chloroforme ne nuit pas à la qualité du houblon. On a en effet comparé les quantités d'acide carbonique dégagées par 100 grammes de moût, traité, soit par le houblon nature, soit par le houblon chloroformé.

	Houblon chloroformé	Nature	
1er jour	0 gr. 12	0,19	CO^2 dégagé
2e —	4 14	2,95	
3e —	3 14	3,45	
4e —	0 41	0,95	
5e —	0 04	0,04	
6e —	0 00	0,01	
	7 gr. 85	7,59	

La fermentation est donc encore plus énergique pour le moût additionné de houblon chloroformé. Les traces de celui-ci restant dans les cônes sont chassées pendant l'ébullition du moût.

Etude microscopique du grain d'orge pendant la germination.

Par **M. Grüss**.

(*Woch. für Brauerei*, 1896, p. 729).

On sait que les hydrates de carbone insolubles sont changés en sucres par l'action des acides minéraux étendus et chauds. Ce phénomène porte le nom d'hydrolyse, il consiste en ce fait que les hydrates de carbone insolubles (amidon, cellulose) fixent de l'eau ; il en résulte d'abord des produits intermédiaires (dextrines, gommes) puis finalement des sucres, l'acide lui-même restant inaltéré.

Les acides peuvent être remplacés par des matières albuminoïdes auxquelles on donne le nom d'enzymes, et dont la diastase est le plus connu ; mais dans ce cas, l'action est bien plus lente : certaines celluloses, notamment celle des noyaux de dattes, restent des semaines entières au contact de diastase, avant d'être attaquées par elle. On appelle hemi-celluloses celles qui peuvent être attaquées par la diastase ; les celluloses lignifiées ne sont au contraire pas altérées par la diastase, tandis qu'elles sont transformées par les acides minéraux.

Les hydrates de carbone insolubles se transforment donc plus ou moins aisément en sucres, et on peut, à ce point de vue, d'après Tollens, les appeler saccharo-colloïdes. L'amidon, les celluloses et les hemi-celluloses appartiennent à cette catégorie.

Les transformations que subissent les saccharo-colloïdes sous l'action de l'enzyme ont été suivies d'abord sur les grains d'amidon. Nœgeli désigne ces actions sous le nom de *corrosions*. Un grain d'amidon corrodé est traversé par des canaux dans tous les sens. Plus tard, Sachs, dans son étude sur la germination de la datte, a montré que, pendant la germination, les parois cellulaires épaissies dans l'endosperme étaient dissoutes. Reiss a examiné ensuite le processus de cette dissolution, et constaté que ces parois commençaient par devenir hyalines, c'est-à-dire par montrer une zone très transparente. Reiss a donné à cette dissolution le nom de fusion du dedans

vers l'extérieur ; ailleurs il emploie le mot corrosion pour un phénomène tout à fait analogue, observé pendant la germination des semences de Tropœolum.

Les savants que nous venons de citer se sont occupés uniquement des phénomènes morphologiques que présente la dissolution des celluloses. A ce point de vue, on a déjà reconnu que la dissolution pouvait s'opérer de deux manières, ou bien, comme pour le grain d'amidon, par simple fusion, ou bien par corrosion, c'est-à-dire après une modification préalable de la substance.

L'eau oxygénée et la teinture de gaïac fournissent le moyen de reconnaître les enzymes diastatiques sous le microscope ; il était donc possible de reconnaître aussi les phénomènes physiologiques qui accompagnent la dissolution des saccharo-colloïdes de la cellule ; l'enzyme ne se comporte pas toujours de la même façon : dans le grain d'amidon, il agit seulement sur la surface externe, et comme la matière est inégalement résistante, la fusion est elle-même inégale, d'où formation de canaux poreux. La fusion du grain n'est pas un phénomène simplement physiologique, elle est intimement liée à une hydrolyse, c'est-à-dire à une action chimique. L'action du ferment sur les hemi-celluloses ou amyloïdes est tout autre. Le premier phénomène est la pénétration de la diastase dans la paroi cellulaire : en même temps commence l'action hydrolysante, qui rend visibles les modifications de la paroi cellulaire. De cette façon se manifeste la zone hyaline de corrosion. Sous le microscope cette portion se distingue des parties intactes par trois propriétés :

1° La double image en lumière polarisée est affaiblie.

2° La résistance à la dissolution par les acides minéraux est faible.

3° Les matières colorantes agissent autrement : par exemple l'une, qui colorera fortement la membrane intacte, donnera une teinte faible à la zone corrodée et inversement.

Au point de vue de l'action physiologique de la diastase, deux cas seulement sont à distinguer :

1° La diastase ne pénètre pas dans la substance à hydrolyser : c'est le cas de l'amidon. Il en résulte le phénomène appelé fusion.

2° La diastase pénètre la masse, d'où production d'une zone de corrosion.

L'expression zone de corrosion n'étant pas très heureuse, j'ai donné à ce phénomène le nom de *allöolyse,* c'est-à-dire dissolution avec modification.

En considérant seulement le côté morphologique du phénomène, on arrive, avec Reiss, à distinguer au moins six espèces de dissolutions. Au point de vue physiologique, on a seulement deux types : fusion et allöolyse, résultant tous deux d'une corrosion des saccharo-colloïdes de la paroi cellulaire.

Ces parois ne sont pas constituées par un corps chimiquement homogène, mais par la réunion de plusieurs composés inégalement résistants à la diastase ; dans l'allöolyse, il y a une dissolution fractionnée ; la zone de corrosion est donc constituée par l'hemi-cellulose la plus résistante, déjà attaquée, tandis que la moins résistante est déjà dissoute.

Les parois cellulaires dans l'endosperme de l'orge. — En faisant, au début de la germination, une coupe longitudinale dans un grain d'orge, on constate que, dans l'endosperme, les parois des cellules sont dissoutes. Par une série de coupes à des temps de germination croissants, on voit que la dissolution commence au voisinage du scutellum et gagne de là l'extrémité du grain. Comme le scutellum coupe l'axe longitudinal du grain sous un angle aigu, la zone de dissolution avance aussi obliquement à l'axe ; les parties situées du côté du sillon sont donc, à distance égale de l'axe, plus vite attaquées. Après 8 à 9 jours, toutes les parois cellulaires sont dissoutes ; pourtant il y a souvent à la pointe une petite partie restée intacte : d'où les bouts durs dans certains malts. La dissolution des parois terminée, les grains eux-mêmes commencent à s'attaquer, et d'abord au voisinage du scutellum.

Ces faits ont déjà été observés par Brown et Morris, et on peut les vérifier sans employer de colorants ; mais si l'on teinte les coupes, on constate que les parois cellulaires ne sont nullement dissoutes, mais seulement corrodées. C'est une allöolyse, qui a rendu les cellules perméables à l'enzyme. Le rouge Congo convient bien comme colorant, les portions intactes devenant rouge intense, les corrodées rouge rose seulement.

Il y a là une dissolution fractionnée des parois ; d'après Schulze, elles seraient constituées par de l'arabane et du xylane; la diastase, en pénétrant la paroi, changerait l'arabane en arabine, puis en arabinose, tandis que le xylane résisterait plus ou moins complètement. Et, en effet, Dull a extrait du malt touraillé une gomme présentant les caractères des pentosanes.

Mode opératoire. — Les coupes ont été obtenues en durcissant le grain avec une solution de gomme arabique qu'on laisse sécher. — Les coupes, une fois faites, sont placées sur un porte-objet, humectées, et arrosées par quelques gouttes de rouge Congo, qu'on lave après quelque temps.

L'Enzyme. — Pour suivre la répartition de la diastase, au moyen de l'eau oxygénée et de la teinture de gaïac, on compare des coupes faites à diverses époques de germination. On fait une section longitudinale d'un grain d'orge, et l'on trempe les deux moitiés dans une teinture de gaïac colorée en brun. Après 10 ou 15 minutes on retire le grain, on le laisse à l'air jusqu'à ce

que tout l'alcool soit évaporé, puis on humecte la surface de la section avec de l'eau oxygénée. La coloration bleue se produit là où existe de la diastase. On fait alors une coupe mince parallèle à la section et on l'examine au microscope.

On constate ainsi que le contenu des cellules de l'embryon, et particulièrement du scutellum, renferme de la diastase ; celle-ci n'existe qu'à l'état de traces dans l'endosperme, et surtout dans le réseau de plasma existant entre les grains d'amidon. On rencontre spécialement des traces d'enzyme dans les cellules externes voisines de la couche d'aleurone et dans celles qui avoisinent le scutellum. La majeure partie de l'endosperme est exempte de diastase.

Chaque grain, au point de vue diastase, a une personnalité distincte : les uns contiennent un peu plus d'enzyme dans l'endosperme, les autres moins.

Grains germés. — Pour éviter que la section change la répartition de la diastase, on trempe le grain coupé dans la teinture de gaïac, on rejette la première coupe, on trempe de nouveau dans la teinture de gaïac, et on continue comme pour l'orge sèche ; l'alcool, en pénétrant dans le grain, insolubilise la diastase et la fixe.

Dans l'orge sèche, nous avons vu qu'il n'y avait de diastase que dans l'intérieur des cellules. L'examen des coupes montre que déjà la trempe modifie la répartition de la diastase, qui se transporte dans les parois des cellules, presque en totalité.

A mesure que la germination s'avance, l'endosperme s'enrichit en diastase, en commençant par les parties voisines du scutellum ; la marche de ce phénomène est tout à fait identique à celle de l'allöolyse pour les parois cellulaires.

Pour qu'un malt soit bon à tourailler, il faut que toutes les parois cellulaires aient subi l'allöolyse et qu'il y ait de la diastase dans toutes les cellules de l'endosperme. Tout l'endosperme doit donc se colorer par la teinture de gaïac et l'eau oxygénée.

Formation de l'enzyme au point de vue pratique. — Brown et Morris considèrent l'endosperme pendant la germination, comme un simple support dénué de vie. Grüss n'est pas de cet avis. Il a constaté qu'en séparant l'embryon de l'endosperme, celui-ci peut sécréter de la diastase.

Au point de vue pratique, on sait que l'aération du malt joue un rôle prédominant dans la fabrication. Notre méthode de coloration des coupes permet de voir très exactement l'action de l'aération. On met sur du coton de verre humecté des grains d'orge, et on place le tout dans une atmosphère privée d'oxygène, à une température convenable pour la germination. Au bout de 8 jours, on constate que les parois cellulaires de l'endosperme sont surtout riches en diastase, tandis que ces parois sont intactes et ne présentent aucune trace de corrosion. La diastase que Brown et Morris ont nommée diastase de translocation s'est donc répandue de l'embryon dans l'endosperme, mais elle n'est pas capable de corroder les parois cellulaires.

Si on laisse pénétrer peu à peu de l'oxygène, la dose de diastase augmente dans l'endosperme, et les parois des cellules commencent à s'attaquer.

L'action de l'oxygène produit donc la diastase dite de sécrétion qui peut dissoudre les parois cellulaires, puis attaquer l'amidon.

Sur une levure fermentant la dextrine.

Par **M. Rothenbach**.

(*Zeitsch. für Spiritus Industrie*, 1896, nº 8).

Le Schizosaccharomyces Pombé a été signalé d'abord par Saare dans la bière préparée par les nègres à l'aide du Dari, puis isolé et caractérisé par Lindner. Delbruck, au printemps de 1895, annonçait à la réunion des fabricants d'alcool que la levure du Pombé fermentait les dextrines, et c'était une découverte importante parce que le Pombé était le premier exemple d'une levure de type défini, après les levures Saaz et Frohberg ; depuis, la levure Logos a fourni un nouveau type.

Pour fixer le sens du mot type appliqué aux levures, il faut considérer les produits de saccharification de l'amidon : le dextrose, le maltose, la dextrine et les deux isomaltoses. Les levures du type Saaz fermentent le dextrose, le maltose et l'un des isomaltoses ; les levures du type Frohberg attaquent en outre le 2ᵉ isomaltose. Enfin la levure Pombé va plus loin ; elle sécrète un enzyme capable de changer une achroodextrine en sucre fermentescible. Quant à la levure Logos, elle fermenterait une autre achroodextrine (Voir le tableau de la page suivante).

Il résulte de là que la levure Pombe pousse la fermentation plus loin que les autres levures.

Pour montrer qu'elle attaque la dextrine, on prend un moût dont la fermentation avec la Race II était terminée, et on y ajoute de la levure Pombé ; une nouvelle fermentation recommence et produit une consommation d'extrait de 1,6 Balling.

	Race	Moût	Température	Durée de fermentation	Atténuation apparente	Accroissement d'acidité en cc. soude normale par 20 cc. de moût
A_1	Pombé	houblonné	13-17 R	18 jours	83,3	—
A_2	Frohberg	id	id	12 jours	68,8	—
B_1	Pombé	sans houblon	id	18 jours	85,8	—
B_2	Frohberg	id	id	12 jours	72,7	—
C_1	Pombé	houblonné	20° R	6 jours	85,1	0,45
C_2	Frohberg	id	id	3-4 jours	68,8	0,20
D_1	Pombé	non houblonné	20° R	6 jours	85,9	0,35
D_1	Frohberg	id	id	3-4 jours	69,3	0,15
E_1	Pombé	bouillon	20°	5 jours	91	0,6
E_2	Race II	id	20-22	4 jours	85,7	0,5
E_3	Frohberg	id	id	4 jours	83,6	0,2

La preuve du même fait a été apportée du reste par expérience directe en ensemençant de la levure Pombé dans une solution de dextrine préparée d'après les indications de Lintner (*Woch. für Brauerei*, 1893, n° 41). — La dextrine qui n'est attaquée ni par les levures Saaz, ni par les levures Frohberg, fermente à peu près à moitié par la levure Logos. Il reste dans le moût une achroodextrine que l'alcool précipite en sphéro-cristaux. — On arrive donc ainsi par la méthode physiologique à la même conclusion que Lintner et Düll, qu'il existe deux achroodextrines.

Fermentation par la levure Pombé à diverses températures. — Le tableau précédent montre que la fermentation du Pombé est plus lente que celle des autres levures à basse température ; la mise en train de la fermentation est également plus lente, et la levure n'est en pleine activité qu'après 3 ou 4 jours.

Le développement de la levure est aussi faible dans ces conditions ; mais la levure se dépose bien, et se conduit comme une levure basse.

A haute température, il en est autrement, l'optimum se trouve à 24-27°R. ; alors la fermentation est très rapide, le plus fort développement d'acide carbonique se fait dans les 24 premières heures ; à ces températures, la levure Pombé se comporte en levure haute.

Pendant qu'à 24-28°R, l'atténuation de la levure Pombé atteint 95 °/₀, elle n'est que 63,5 à 28-34°R.

Formation d'acide par la levure Pombé. — Dans le tableau précédent, la dernière colonne représente l'accroissement d'acidité après la fermentation ; il est plus fort pour le Pombé que pour les autres levures ; il est également plus élevé dans les solutions sucrées concentrées que dans celles qui sont étendues.

La levure Pombé, comme les bactéries, est sensible à l'action des acides. Un moût de 29,4 Balling et de 0,1 d'acidité est fermenté par le Pombé jusqu'à 0°,8 Bal.

Le même moût additionné d'acide lactique jusqu'à une acidité de 0,7 n'est fermenté que jusqu'à 1°6 Balling. Une acidité de 1°9, donné 3°65 Ball. comme limite de fermentation.

Les essais d'acclimatation de la levure Pombé à l'acide fluorhydrique ont donné le même résultat. Une dose de 50 grammes HFl par hectolitre tue complètement la levure Pombé.

La levure Pombé et les bactéries. — La forte production d'acides que donne le Pombé conduit à se demander s'il serait capable de lutter contre les bactéries, même en l'absence de l'acide lactique, l'antiseptique normal des moûts. On a fait à ce sujet les essais suivants :

Un moût auquel on avait ajouté 20 grammes d'un moût infecté de bactéries a été ensemencé avec les levures. Frohberg Race II et Pombé.

Comme moût infecté, on a pris un empâtage de malt peu touraillé, dont un tiers a été laissé à la température de la chambre, le deuxième à 33°R, et la troisième à 40°R pendant quelques jours. — Les trois portions ont été réunies, et le mélange partagé entre ces échantillons de moût. On ajoute encore à ceux-ci 1 centimètre cube d'une bière acétifiée et du voile de ferment acétique. Le moût contient donc les ferments lactique, butyrique, acétique, le bactérium termo, des spores de moisissures et des levures sauvages. Les moûts avaient 18°1 Ball. et une acidité de 0°2.

Race	Température	Durée	Balling à la fin	Accroissement d'acidité	Observation
0,8 °/₀ Pombé	20° R	6 jours	2,75	0,45	Pas de voile. — Bactéries très affaiblies.
0,8 °/₀ Pombé	6 jours à 20° R et 14 jours à 10-16°		—	0,45	Bactéries isolées
id	10-16° R	6 jours	2,05	0,65	Bactéries un peu affaiblies
2 °/₀ Race II	20° R	6 jours	3,30	1,35	Voile. — Nombreuses bactéries
3 °/₀ Frohberg	20° R	6 jours	5,95	6,35	Voile. — Très nombr. bactéries.

La levure Frohberg a donc été gênée par les bactéries, puisqu'elle n'a pas atteint son atténuation limite, tandis que la levure Pombé, à 20°R, a presque complètement détruit les bactéries ;

même aux températures basses, où le Pombé fermente peu énergiquement, la production d'acide par les bactéries a été faible.

Dans un deuxième essai, à un moût de malt, fécule et saccharose, on ajoute dans la proportion de 8 à 100 des drèches en fermentation lactique et butyrique, et on l'ensemence à 20°R avec 1 % de la levure Pombé à 26°R. Le moût pesait 27,25 Ball. et son acidité est de 0°25. La fermentation était terminée au bout de 90 heures, et les bactéries étaient fortement affaiblies. Le degré Balling tombe à 2,85 et la bière renferme 14,4 % alcool, l'acidité étant devenue 0°85. L'accroissement d'acidité de 0,6 n'a rien d'excessif si l'on se reporte au tableau n° I, pour un moût aussi concentré. Les bactéries n'ont donc eu probablement aucune part dans cette production d'acides. D'ailleurs, elles étaient assez affaiblies pour ne pas donner d'acidité sensible dans un moût à 13-14° Balling.

Dans un troisième essai, un moût à 23° Ball., additionné de 10-12 % de drèches infectées, et de 1 % de levure Pombé à 26-28°R, tombe en 90 heures à 2°15 Ball, avec un accroissement d'acidité de 0°55 seulement. Les bactéries étaient encore tuées ou très affaiblies.

Quatrième essai : Comparaison du Pombé et de la Race II.

	Température	Durée	Degré	Accr. d'acidité	Observations
1 % Pombé	25° R	4 jours	0,6	0,5	pas de voile
1 % Race II	25° R	id	1,7	0,8	voile

On peut donc conclure de là que la levure Pombé affaiblit et tend à détruire les bactéries.

La levure Pombé en présence d'alcool. — On produit un moût de 35,3 Ball., contenant 660 grammes saccharose, 500 grammes eau de levure, 2gr.5 phosphate de potasse, 1,5 phosphate de magnésie, 15 grammes asparagine, et on ensemence avec 3 % de levure Pombé. Une partie du moût reçoit en outre de l'acide lactique jusqu'à acidité de 0°7.

Au bout de 9 jours, la fermentation étant terminée, on trouve, sans acide lactique, 4°05 Ball. et 17,5 % d'alcool en volume, tandis que le moût avec acide lactique n'a fermenté que jusqu'à 6°35 Balling.

La levure contenait beaucoup de cellules mortes. Cependant elle peut mettre en fermentation un moût à 17° Ball., à 20–22°R en deux heures.

On peut donc en conclure que la levure Pombé résiste à de fortes doses d'alcool, et que, comme rendement c'est la plus favorable en pratique.

Recherches sur l'orge de brasserie.

Par **M. Rémy.**

(*W. für Br.*, 1896, p. 493).

On a employé pour ces recherches des orges du champ d'expériences de l'École de Brasserie de Berlin, qui ont été récoltées à quatre époques différentes de maturation. Le sol du champ d'expériences est un sable diluvien, qui ne permettait guère la production d'orges fines, et en réalité les quatre variétés essayées : Hanna, Chevalier améliorée de Heine, Selchower et Goldthorpe, étaient simplement marchandes. Les circonstances atmosphériques ont été favorables, et, malgré le sol défectueux, on a eu des rendements très satisfaisants.

Voici les données relatives en orges aux question :

	Hanna		Chevalier Heine		Selchower		Goldthorpe	
	récolte	mat. sèche %	récolte	mat. sèche %	récolte	mat. sèche %	récolte	mat. sèche %
Laiteuse. . . .	4 juillet	51,6	12 juillet	58,26	4 juillet	50,87	12 juillet	55,32
Dorée.	12 —	71,57	17 —	74,79	12 —	68,28	17 —	58,11
Complt. mûre. .	17 —	76,95	20 —	78,47	17 —	77,74	20 —	75,87
Maturation finie .	25 —	82,15	25 —	83,71	25 —	84,13	25 —	82,44

Les orges fauchées ont été laissées sur champ en moyettes, de manière à permettre les phénomènes de la maturation complémentaire. Les rendements indiquent une homogénéité défectueuse du sol, et leurs écarts ont été influencés dans une large mesure par la nature du terrain. — Les chiffres donnés sont en quintaux par hectare.

	Hanna	Chevalier	Selchower	Goldthorpe	Moyenne
Laiteuse.	21,79	23,78	24	15,58	21,36
Dorée	24,14	23,72	20,14	21,79	22,45
Complètement mûre	26,48	27,45	25,94	27,17	26,76
Maturation finie.	26,27	22,90	19,86	23,20	20,06
Moyenne pour chaque espèce . .	24,67	24,46	22,49	22,01	23,41

Etude du grain. — Le grain a été tamisé sur des mailles de 2 mm.2 sur 10 millimètres et on a pris le poids de l'hectolitre, à l'aide de la balance de Brauer, en kilogrammes. Voici ces poids :

	Hanna	Chevalier	Selchower	Goldthorpe	Moyenne
Laiteuse	68,5	66,4	68	63,7	64,4
Dorée	70,9	68,5	69,9	65,8	68,8
Complètement mûre	71,9	69	70,4	65,4	68,9
Maturation finie	71,9	69	69,9	67,1	69,5
Moyenne de chaque espèce	70,8	67,7	69,6	65,5	68,4

L'accroissement de poids à partir de l'état laiteux n'est pas aussi considérable qu'on aurait pu le penser. Il faut l'attribuer, d'une part à la température et aux conditions climatériques, d'autre part au fait que sur un même épi tous les grains ne sont pas identiques, et qu'à plus forte raison les épis récoltés sur un même champ sont loin d'être au même état de maturation ; il peut arriver que certains grains soient encore à l'état laiteux au moment de la récolte, tandis que d'autres paraissent complètement mûrs. En somme, ici, le poids maximum de l'hectolitre paraît atteint à la maturation complète.

Propreté de l'orge. — On a tamisé avec soin 500 grammes d'orge sur un tamis de 2 mm.2 sur 10 millimètres de maille, et l'on a pesé les poussiers et débris ayant traversé le tamis. Ils se composent de débris d'enveloppe et de grains avariés. La quantité de débris est influencée par la dimension des grains, et, par conséquent, à la fois par l'espèce et le degré de maturation.

	Hanna	Chevalier	Selchower	Godthorpe	Moyenne
Laiteuse	2,1	8,9	7,7	11,10	7,45
Dorée	2,80	6,70	3,9	8,4	5,45
Complètement mûre	2,25	7,65	1,9	8,77	5,14
Maturation finie	2,20	5,75	2,1	4,27	3,58

On peut en déduire que la dimension des grains a augmenté constamment jusqu'à la fin de la maturation.

Pouvoir germinatif. — On a opéré avec un appareil de Reinke. On désigne le $^0/_0$ de grains germés pour l'orge trempée à 50 $^0/_0$ par *a*, pour l'orge non trempée par *b* et pour l'orge trempée au bout de 72 heures de germination par *c*.

	Hanna			Chevalier			Selchower			Goldthorpe			Moyenne		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Laiteuse	94,9	94,3	87,5	89,6	95,2	83,3	91,3	98,9	80,0	85,4	94,1	69,0	90,3	95,6	80,0
Dorée	97,3	97,3	94,8	91,9	97,8	88,6	88,3	97,4	84,0	84,2	94,8	77,4	90,4	95,8	86,2
Complètement mûre	97,9	98,0	92,3	96,6	97,0	88,3	94,9	98,8	92,7	93,5	96,3	88,9	95,7	97,5	90,6
Maturation finie	99,3	99,6	94,9	96,0	99,3	90,4	95,7	98,1	96,7	97,8	99,5	95,7	97,2	99,1	94,4

Le pouvoir germinatif est moindre pour l'orge trempée, et la diminution est surtout forte pour le début de la maturation. L'orge d'Hanna fait seule exception. On pourrait expliquer ce fait par des modifications de la constitution physique des balles, et peut-être de l'endosperme. On constate d'ailleurs que les orges récoltées laiteuses ou dorées absorbent l'eau plus vite que celles qui ont été coupées plus tard. Dans une trempe de 70 heures à 10-13° R on trouvé comme humidité en $^0/_0$ du poids du grain :

	Laiteuse	Dorée	Complt. mûre	Fin de la mat.
Goldthorpe	62	55,4	53,5	53,8
Selchower	58	56,5	52,7	52,4

Le danger d'une trempe exagérée est donc plus considérable pour les orges récoltées de bonne heure.

Il est possible que la constitution des enveloppes soit modifiée pendant la maturation par des bactéries saprophytes et des moisissures qui rendent la germination plus difficile en entravant les transformations de l'endosperme.

L'énergie germinative est en rapport constant avec le pouvoir germinatif, c'est-à-dire qu'elle s'accroît jusqu'à la maturation finie. On reconnaît donc qu'au point de vue malterie, le pouvoir germinatif et l'énergie de la germination dépendent, dans une large mesure, de l'époque de la récolte.

Etat de l'amande. — On a répété à trois reprises différentes l'étude de l'amande à l'aide d'un farinatum. Comme l'avait déjà trouvé Kraus, on a reconnu que la proportion de grains vitreux augmentait avec l'avancement de la maturation. Cependant l'état permanent n'était pas encore atteint pour la maturation dorée. On a compté dans un seul chiffre la somme des grains glacés et la moitié des demi-glacés sur 100 grains : *a* indique cette somme sans trempe préalable et *b*, pour les grains trempés 24 heures, puis séchés à l'air.

	Hanna		Chevalier		Selchower		Godthorpe		Moyenne	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Laiteuse	93,5	54	73,5	33,5	88,5	70	68,5	40,5	81	49,5
Dorée	92,5	56,5	71	49,5	89,5	69,5	73,5	41,5	81,6	54,5
Complètement mûre	97	57	83	52,5	90,5	68	80	49,5	87,5	56,8
Maturation finie	95,5	66	89	50,5	95	75	82	44,5	90,4	59
Moyenne	94,6	58,4	79,1	46,5	90,9	70,6	76,3	44,3	85,1	55

On en déduit : 1° qu'il y a un accroissement assez régulier du nombre de grains glacés jusqu'à la fin de la maturation, et cela aussi bien pour les grains trempés que pour les non trempés. 2° Le nombre de grains glacés diminue sensiblement après une trempe de 24 heures, et d'autant plus que le taux d'azote est plus faible. On le reconnaît bon pour une autre orge étudiée à d'autres fins, l'orge Mammuth d'hiver. On a représenté dans la première ligne la proportion de grains glacés après trempe en °/₀ des grains glacés avant trempe.

	Mammuth	Hanna	Chevalier	Selchower	Godthorpe
Glacés °/₀	27,8	61,7	58,8	77,6	58,1
Azote °/₀ de la matière sèche	1,74	2,33	2,15	2,54	2,15

3° Il y a une corrélation entre l'état de l'amande et la richesse en azote du grain.

	Goldthorpe	Chevalier	Hanna	Selchower
Azote °/₀	2,15	2,15	2,33	2,54
Glacés °/₀ avant trempe	76,3	79,1	94,6	90,9
— après —	44,3	46,5	58,4	70,6

La relation est bien plus nette pour les grains trempés, puis séchés à l'air, parce que l'on a éliminé ainsi l'influence des prises d'humidité et de la dessication plus ou moins rapide avant la récolte.

Richesse en azote des orges. — On a opéré par la méthode de Kjeldahl-Willforth et on a trouvé pour 100 de matière sèche :

	Hanna	Chevalier	Selchower	Goldthorpe	Moyenne
Laiteuse	2,26	2,15	2,65	2,17	2,31
Dorée	2,30	2,18	2,50	2,19	2,29
Pleine maturation	2,34	2,21	2,50	2,19	2,31
Maturation finie	2,42	2,05	2,51	2,15	2,27
Moyenne	2,33	2,15	2,54	2,10	2,30

Les écarts entre les diverses espèces sont ici encore attribuables au défaut d'homogénéité du sol. Sous cette réserve, on voit que, pendant la maturation, le °/₀ d'azote ne charge pas sensiblement, c'est-à-dire que l'accroissement en azote se fait parallèlement au gain en matières hydrocarbonées. On ne peut donc pas dire que l'augmentation de poids pendant la maturation est due à l'accumulation d'amidon seule ; cela se voit clairement en examinant les quantités d'azote rapportées à 1000 grains aux divers états de maturation.

	Hanna	Chevalier	Selchower	Goldthorpe	Moyenne
Laiteuse	0,895	0,719	0,921	0,697	0,808
Dorée	0,904	0,758	0,903	0,762	0,832
Pleine maturation	0,946	0,762	0.915	0,767	0,863
Maturation finie	0,958	0,714	0,951	0,752	0,844

En faisant abstraction de l'orge Selchower, on voit qu'il y a accroissement notable du taux d'azote jusqu'à la maturation dorée, puis après augmentation insensible.

Détermination de l'extrait. — C'est une donnée de grande importance pour la brasserie. On a fait un essai de maltage avec l'appareil d'Ulsch : 500 grammes d'orge triée ont été germés, puis tassés et touraillés entre 60 et 70° comme température finale. On a déterminé l'extrait des malts ainsi obtenus, en le rapportant à 100 grammes d'orge sèche :

	Hanna	Chevalier	Selchower	Goldthorpe	Moyenne
Laiteuse	69,40	70,30	63,29	64,83	66,96
Dorée	70,83	73,50	65,03	69,02	69,60
Pleine maturation	70,05	73,61	66,66	68,78	70,43
Maturation finie	70,76	73,49	68,16	69,31	

On peut en conclure que : 1° La richesse relative en extrait augmente d'une façon très notable jusqu'à la maturation dorée, puis ensuite très peu.

2° L'accroissement absolu en extrait (rapporté à 1000 grains) augmente d'une façon continue jusqu'à la maturation finie, et il est proportionnellement plus considérable que celui des matières azotées. Si l'on représente par 100 le chiffre trouvé pour l'état laiteux, les maxima pour ces 4 espèces sont :

Matières azotées pour pleine maturation	106,8
Extrait pour maturation finie	111,0

3° A un taux élevé d'azote répond un extrait peu considérable. Toutefois, que de ce qu'une orge est azotée, on ne peut conclure qu'elle donnera un haut rendement en extrait. Par exemple, l'orge Goldthorpe a moins d'azote et d'extrait que les autres ; mais il faut attribuer la faiblesse du rendement de cette orge à la petitesse des grains et à l'épaisseur des balles.

De ce que, pendant la maturation, le taux d'azote reste sensiblement constant, tandis que le rendement en extrait augmente, il faut conclure que d'autres substances contenues dans l'orge disparaissent. Si, au chiffre de l'extrait, on ajoute la quantité de protéine, la différence entre la matière sèche et cette somme donnera une mesure des autres matières contenues dans le grain ; on trouve, en effet, qu'il y a eu perte pour les 4 espèces en passant de l'état laiteux à la maturation finie :

	Perte sur 1 000 grains
Hanna	0 gr. 32
Goldthorpe	0 gr. 38
Selchower	0 gr. 84
Chevalier	1 gr. 09

Moment le plus favorable à la récolte. — On peut considérer la pleine maturation comme l'époque la plus favorable. En effet, l'accroissement de poids est ensuite très faible, presque nul ; d'autre part, le pouvoir germinatif est aussi voisin du maximum, ainsi que l'extrait.

Il ne faut pas attacher une grande importance, dans l'appréciation de l'orge, à l'état de l'amande, puisque les grains non mûrs ont moins de glacés, ni à la présence de stries plus ou moins nombreuses, car les orges laiteuses seules n'en possèdent presque pas, et la présence de ces stries est due non pas à l'épaisseur plus ou moins faible des balles, mais à la contraction que subit l'endosperme à mesure qu'il perd de l'humidité. D'ailleurs, les caractères extérieurs d'après lesquels on apprécie l'orge, au marché, reposent presque uniquement sur le poids plus ou moins lourd des grains, sur le nombre et l'aspect des rides, c'est-à-dire, en somme, sur le poids de l'hectolitre et l'épaisseur des balles, toutes choses qui n'ont aucun rapport certain avec la richesse en extrait ni avec la qualité réelle de l'orge, au point de vue de la conservation et de la finesse de la bière qu'elle doit fournir.

Relation entre les essais de fermentation au laboratoire et en pratique.

Par **M. Hantke**.

(*Amerikanische Bierbr.* ; *Woch, für Brauerei*, 1896, 428.)

On a mis à fermenter 400 grammes du moût d'une brasserie avec 5 grammes de levure en pâte, identique à celle qu'emploie la même brasserie, et on a fait fermenter 9 à 10 jours à 9° R jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ne dépassât pas 2 à 3 centigrammes par 24 heures. On a comparé à la bière du même brassin après 3 ou 4 semaines de foudre.

Numéros	Moût			Bière du laboratoire			Bière de la brasserie		
	Extrait	Maltose	Protéine	Extrait	Maltose	Protéine	Extrait	Maltose	Protéine
1.	14,18	10,33	0,928	4,41	0,898	6,854	4,66	1,040	0,762
2.	14,52	10,55	0,685	2,92	1,01	0,643	5,23	1,357	0,559
3.	12,47	8,99	0,539	4,31	0,939	0,497	4,18	1,019	0,427
4.	12,36	8,97	0,559	4,21	0,929	0,510	4,15	1,049	0,442
5.	13,91	10,26	0,517	4,67	1,07	0,454	4,90	1,243	0,333

On a reconnu d'autre part que, dans les essais de laboratoire, la quantité d'acide carbonique dégagé pendant les 24 premières heures représentait 2/3 à 3/4 de la quantité totale.

La couleur des bières fermentées en petit est la même que celle des bières fabriquées à la brasserie, mais l'analogie s'arrête là. En effet, au laboratoire, l'atténuation est plus forte, et il disparaît plus de sucres réducteurs ; inversement, il reste dans la bière plus de matières azotées qu'en pratique. L'écart est surtout énorme pour la protéine, puisque la proportion de celle-ci qui disparaît en pratique, est de deux à trois fois plus considérable qu'au laboratoire.

L'auteur pense qu'en pratique, il y a, non seulement absorption de matières azotées par la levure, mais encore entraînement et précipitation de matières albuminoïdes peu solubles, surtout à basse température.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 juillet. — M. Le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Steenstrup, correspondant de la section d'anatomie et zoologie, décédé à Copenhague, le 20 juin 1897.

— Théorie du passage d'un régime graduellement varié à un régime rapidement varié ou *vice versa.* Note de M. Boussinesq.

— Sur l'emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage des divers éléments dans les fontes et les aciers. Note de MM. Ad, Carnot et Goutal.

Dosage du carbone. — L'attaque se fait dans une petite fiole conique de 300 centimètres cubes de capacité et de 12 centimètres de diamètre à la base. Cette fiole contient un disque perforé de 11 centimètres de diamètre, formé d'une feuille de platine que l'on a enroulée sur elle-même en forme de cylindre, pour l'introduire par le col et que l'on aplanit ensuite à l'aide d'un agitateur. La prise d'essai peut varier de 2 à 5 grammes, suivant qu'il s'agit d'une fonte ou d'un acier que l'on a réduit soit en morceaux grossiers, soit en copeaux. On emploie pour chaque gramme de métal 50 centimètres cubes d'une solution à 30 $^0/_0$ de chlorure double de cuivre et de potassium, et l'on ajoute quatre ou cinq gouttes d'acide chlorhydrique. La solution cuivrique ayant été seule introduite au début dans la fiole, on ferme celle-ci au moyen d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous qui sont traversés, le premier par un tube qui plonge jusqu'au fond de la fiole et amène un courant d'acide carbonique purifié, le second, par un tube de dégagement.

La liqueur cuivrique ayant été portée quelques secondes à l'ébullition, on laisse refroidir à 60°, et l'on introduit les fragments métalliques pesés ; on établit le courant d'acide carbonique et l'on élève la température aux environs de 90°-95°.

Lorsque le cuivre précipité a été complètement redissous, on recueille sur un filtre d'amiante le carbone resté insoluble, on le lave avec du chlorure double étendu d'acide, et l'on termine par de l'eau bouillante, on essore vigoureusement à la trompe et l'on brûle finalement dans un courant d'oxygène, sans dessication préalable, car l'expérience a démontré que la dessication occasionne parfois une perte sensible. L'acide carbonique produit par la combustion est retenu dans un tube d'absorption exactement taré.

Dosage du soufre. — Le soufre se trouve tout en entier dans le résidu insoluble. Il peut exister, en partie, à l'état de sulfure surtout de sulfure de cuivre. Lorsque le résidu insoluble a été isolé sûr un filtre en amiante et lavé, on le traite par un mélange de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 15 centimètres cubes d'eau, et 1 centimètre cube de brome. On laisse quelque temps à froid, puis on élève lentement la température à l'ébullition pour chasser le brome. On neutralise la solution filtrée par l'ammoniaque ; on revient en arrière par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum. Le précipité peut contenir des traces de silice, on le purifie au moyen de l'acide fluorhydrique.

Dosage du phosphore. — On peut doser le phosphore après le soufre sur le résidu d'une seule et même opération. Le résidu est traité après lavage, par l'acide azotique et le brome ; on filtre, porte à l'ébullition avec quelques décigrammes d'acide chromique pour décomposer les produits carburés ; on sature par AzH^3, on revient en arrière par quelques gouttes d'acide azotique, et on précipite enfin par 50 centimètres cubes de liqueur nitromolybdique à la température de 45° environ. On peut peser directement le précipité lavé à l'acide azotique au centième et séché à 100°. L'arsenic, s'il y en a, passe entièrement en solution dans le sel cuivrique, de là un procédé exact de séparation du phosphore et de l'arsenic.

Dosage du chrome. — Le chrome des aciers chromés reste complètement insoluble, quand on fait l'attaque dans les conditions précédemment indiquées, pourvu que l'on emploie une dissolution cuivrique absolument neutre. On pourra ensuite attaquer le résidu lavé et calciné par du peroxyde de sodium, reprendre par l'eau la masse fondue, faire bouillir, puis doser l'acide chromique par l'eau oxygénée ou le sel de Mohr.

Dosage du tungstène et du titane. — Ces deux métaux restent également dans la partie laissée insoluble par le chlorure cuivrique, lors même que celui-ci serait sensiblement acide. Ils y sont à l'état oxydés, si la teneur est faible ; à l'état métallique, en grande partie, dans le cas des teneurs élevées. Il suffit d'attaquer le résidu calciné, débarrassé de la silice par l'acide fluorhydrique, à l'aide d'un mélange d'azotate et de carbonate de potassium dans la proportion de 8 à 2 parties, puis de reprendre par l'eau ; l'acide tungstique, entièrement dissous, est alors précipité sous forme de tungstate mercureux, qu'on lave bien et calcine en atmosphère oxydante pour peser l'acide tungstique pur. La solution aqueuse qui renferme le sulfate ferrique est réduite par l'acide sulfureux, puis additionnée d'acétate de sodium et portée à l'ébullition, l'acide titanique précipité est recueilli, calciné et pesé. Si les quantités sont trop faibles, on peut les caractériser au moyen du procédé donné par M. Lucien Lévy pour l'acide titanique, et par M. Defacqz pour l'acide tungstique.

En traitant directement par l'ammoniaque concentrée et chaude la partie laissée insoluble par le chlorure cuivrique, puis évaporant cette solution, on peut retrouver dans le résidu des traces d'acide tungstique, qu'aucune autre méthode n'aurait permis de déceler.

— M. Gayon est nommé Membre Correspondant pour la section d'Économie rurale, en remplacement de M. Hellriegel, par trente-deux suffrages contre deux attribués à M. Michel Perret et un à M. Gallier.

— Traitement du psoriasis par les injections d'orchitine. Note de M. Bouffé.

— M. Anderer adresse une nouvelle note intitulée : « Recherches sur les ostioles ».

— M. HATON DE LA GOUPILLIÈRE fait hommage à l'Académie du second volume de la deuxième édition de son *Cours d'exploitation des Mines.*

— Sur l'état actuel des travaux géodésiques au Turkestan russe. Note de M. VÉNUKOFF.

— Observations de la comète d'Arrest, faites à l'Observatoire de Toulouse (grand télescope Gautier-Équatorial Brunner), par M. ROSSARD.

— Sur les équations différentielles linéaires appartenant à une même classe de Riemann. Note de M. MAROTTE.

— Observations de la comète d'Arrest, faites à l'Observatoire d'Alger, à l'Équatorial coudé de $0^m,318$, par MM. RAMBAUD et SY.

— *Magnetarium* destiné à reproduire les phénomènes du magnétisme terrestre et les changements séculaires des composantes horizontales et verticales. Note de M. WILDE.

L'instrument se compose de deux globes géographiques, dont l'un tourne à l'intérieur de l'autre. Un fil de cuivre isolé est enroulé autour du globe intérieur, dont l'axe fait un angle de 23°5 avec l'axe du globe extérieur, de sorte que son équateur tourne dans le plan de l'écliptique. La surface intérieure du globe terrestre est également garnie par enroulement d'un fil isolé, et les surfaces des mers sont doublées d'une mince feuille de fer pour déterminer une différence entre le magnétisme des régions terrestres et maritimes. Les axes sont munis d'anneaux isolés qui tournent avec eux ; les balais de cuivre, en contact avec ces anneaux, servent à faire passer des courants électriques autour des surfaces des globes. Au moyen d'un train épicycloïdal de roues dentées, on donne un lent mouvement différentiel au globe intérieur, grâce auquel les principaux phénomènes du magnétisme terrestre et les variations séculaires de la déclinaison et de l'inclinaison qui ont eu lieu pendant les trois derniers siècles, à Londres, au Cap de Bonne-Espérance, à Sainte-Hélène et à l'île de l'Ascension, sont exactement reproduits. La période de temps qui correspond à une différence de révolution dans les rotations des deux sphères est de 960 ans, et le retard annuel de la sphère électrodynamique est de 22,5. Cette période comprend toutes les variations séculaires et éléments magnétiques sur les différentes parties de la surface terrestre.

— Sur l'absorption de la lumière par les cristaux. Note de M. AGAFONOFF.

1° Le spectre transmis dépend principalement de la molécule chimique et est limité du côté du violet à des rayons d'autant moins réfrangibles que la molécule chimique est plus complexe. Les corps organiques colorés, dont les molécules sont, en général, les plus compliquées, absorbent fortement l'ultraviolet. 2° La limite d'absorption est plus ou moins caractéristique pour chaque groupe de combinaisons. 3° On n'a pas observé de polychroïsme dans les cristaux inorganiques artificiels et dans la plupart des combinaisons organiques. Son existence n'a été constatée que dans quelques minéraux colorés, dans des cristaux du groupe de la thymoquinone et dans les acides organiques incolores, les acides hémimelliques, nitranisique et cinnamique. Le polychroïsme ne se manifeste que dans les régions du spectre moins réfrangibles que Cd14. 4° La partie du spectre dans laquelle se produisent les phénomènes polychroïques est en même temps la limite du spectre d'absorption. 5° Le polychroïsme ne paraît pas être une propriété très générale des corps anisotropes. Les minéraux dont la coloration est accidentelle, possèdent le polychroïsme ; ces mêmes minéraux, lorsqu'ils ne sont pas colorés, non seulement ne sont pas polychroïques, mais encore n'ont qu'une absorption beaucoup plus faible. Cette influence de la matière colorante sur l'intensité et la limite extrême de l'absorption paraît être très générale.

— Sur un voltmètre thermique étalon à mercure et sur diverses applications de la méthode colorimétrique dans les mesures électriques. Note de M. CH. CAMICHEL.

— Nouvelle méthode optique d'étude des courants alternatifs. Note de MM. ABRAHAM et BUISSON.

— Action physiologique du courant galvanique dans sa période d'état variable de fermeture. Note de M. DUBOIS (de Berne).

— Faits d'influence électrique par les tubes de Crookes. Note de M. FOVEAU DE COURMELLES.

— Sur la complexité du faisceau des rayons X. Note de MM. IMBERT et BERTIN-SANS.

— Sur les pompes à mercure sans robinets. Note de M. CHABAUD.

Cette note est une réclamation au sujet de la description de la pompe à mercure sans robinets, communiquée à l'Académie par M. HENRIET. D'après M. Chabaud, la disposition indiquée par ce dernier n'est pas nouvelle, car plusieurs appareils de ce genre existent dans divers laboratoires.

— Sur divers sels basiques du cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun. Note de M. P. SABATIER.

Les sels basiques de cuivre formés directement par les oxydes anhydres ou hydratés au contact d'une solution des sels neutres correspondants présentent un intérêt tout particulier. L'auteur propose de les appeler *sels basiques principaux*. Ces sels peuvent s'obtenir cristallisés. Sauf l'acétate qui est trimétallique, tous contiennent quatre atomes de cuivre et renferment le groupe Cu^4O^3.

L'hydrate brun de cuivre obtenu, à partir de l'hydrate bleu précipité, par déshydratation spontanée, lente à froid, très rapide à 100°, semble devoir contenir un groupement identique à celui indiqué ci-dessus. Cet oxyde soigneusement lavé, puis séché à l'air, présente sensiblement la composition $Cu(OH)^2$, $3CuO$ ou $Cu^4O^3(OH)^2$.

Cet hydrate, qui n'est plus sensiblement soluble dans l'ammoniaque, continue à se déshydrater lentement. Après plusieurs mois à froid dans le vide sec, ou plusieurs jours à 100°, il ne reste plus que 3 % d'eau. Ces dernières portions ne peuvent être enlevées que par un chauffage à 450° dans un courant d'air sec. Ce corps se prête tout spécialement à la formation des sels basiques principaux cristallisés de même constitution chimique.

Le nitrate cuivrique en solution étendue, mis en contact avec l'hydrate brun donne au bout de quelques jours des cristaux microscopiques en lames qui, après un long contact avec la solution de nitrate, se transforment en aiguilles de même composition $Cu(AzO^3)^2.CuO,3H^2O$.

L'oxyde anhydre CuO reste inaltéré même après plusieurs mois, mais à l'ébullition et avec une solution concentrée il donne des lames cristallines du sel tétracuivrique. L'hydrate bleu donne toujours un nitrate basique bleu pâle qui, séché à l'air, présente la même composition que les cristaux.

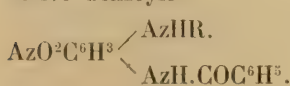
Le chlorure de cuivre agit comme le nitrate sur l'hydrate brun. On peut aussi, avec le bromure, le sulfate, l'hyposulfate et le chlorate, obtenir un sel basique. L'acétate ne dissout pas l'hydrate brun, mais avec l'hydrate bleu il donne un sel tricuivrique. Il en est de même du perchlorate.

— Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et sur la préparation du molybdène pur. Note de B. Guichard.

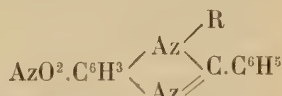
En réduisant le bioxyde de molybdène à une température supérieure à 470°, on obtient directement le métal sans jamais avoir d'autre oxyde défini tel que MO^2O^3. Vers 600°, la réduction est assez rapide pour qu'en quelques heures on arrive au métal.

— Action du chlorure de benzoyle sur les orthodiamines monosubstituées. Note de M. Muttelet.

D'une façon générale, le chlorure de benzoyle agit sur les orthodiamines monosubstituées d'une façon différente, suivant les conditions de l'expérience : 1° A froid, en présence d'un solvant, il se forme un dérivé benzoylé



2° A haute température (220° environ), en présence d'un excès de chlorure de benzoyle, il se produit un anhydride interne



La p-nitro-o-benzoylamido-phénylaniline s'obtient en faisant réagir à froid poids égaux de nitro-o-amido-phénylaniline en solution benzinique et de chlorure de benzoyle. Il se produit une poudre jaune qui, dissoute dans l'alcool bouillant, fournit des aiguilles jaune-brun fusibles à 201°202°. Si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe progressivement en mettant 2 parties de chlorure pour 1 d'orthodiamine, jusqu'à la température de fusion (210°-215°), on obtient une masse qui, cristallisée dans l'alcool bouillant, donne des aiguilles qui fondent à 181°. L'auteur a obtenu, de cette manière, un certain nombre de dérivés benzoylés et d'anhydrides au moyen de diverses orthodiamines substituées.

— Sur la formation des hydrates mixtes de l'acétylène. Note de MM. Forcrand et Sully-Thomas.

En faisant passer un courant d'acétylène pur refroidi et saturé de vapeurs de CCl^4 dans un flacon refroidi et contenant des fragments de glace, on obtient des croûtes blanches cristallines qui se décomposent aux températures supérieures à 15° en donnant de l'acétylène. On obtient des hydrates mixtes analogues avec les différents chlorures, bromures et iodures de carbone.

— Action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche. Note de MM. Bouchardat et Lafont.

On incorpore à de l'essence de térébenthine française lévogyre 1/10 de son poids d'acide sulfurique. Le produit total est chauffé à 150° en autoclave avec un excès de potasse alcoolique. On traite ensuite par beaucoup d'eau. Les huiles surnageantes sont constituées par du térébehthène inaltéré, un peu de camphène, des terpilènes et leurs polymères liquides bouillant à 310-320° et d'autres, solides à basse température. Ces huiles ont fourni une certaine proportion de bornéol lévogyre ordinaire et de son isomère fusible vers 50° et dextrogyre. L'eau retient en solution les sels potassiques formés dans cette action. Ces sels, après avoir été cristallisés dans l'eau, sont cristallisés à nouveau dans l'alcool concentré. Ils agissent sur la lumière polarisée et sont formés par deux composés très distincts de même composition chimique $C^{20}H^{16}S^2KHO^8$. On a pu les isoler par une suite laborieuse de cristallisations, d'abord dans l'alcool à 99° puis, pour finir dans l'alcool à 50 %.

Le moins soluble de ces sels, *le térébenthinosulfate de potasse gauche ou isobornéolsulfate*, est encore très soluble dans l'eau, dans l'alcool à 50°, moins soluble dans l'alcool absolu. Il se présente sous forme de cristaux lamellaires, rappelant l'aspect de l'acide borique. Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique à 50 % et au 1/10 est $(\alpha) = -25$. Il est très stable en solution aqueuse, moins en présence d'un très léger excès d'alcali. Pur, surtout à chaud, il est facilement décomposé, ou lorsqu'on ajoute un acide pour mettre le dérivé sulfoconjugué en liberté. L'eau à froid décompose le sel de potasse ou mieux l'acide libre en donnant de l'acide sulfurique et du bornéol gauche, dont le pouvoir rotatoire a été trouvé égal à — 36°,48', c'est-à-dire identique au bornéol retiré de l'essence de valériane ou du n'gai. A 100°, l'eau donne un bornéol moins actif $\alpha_D = -32°$ à 31°,40', ce qui tient à l'action de l'acide sulfurique mis en liberté.

Il y a donc une véritable saponification, et le térébenthinosulfate de potasse ne serait alors que le sel d'un éther sulfurique du bornéol gauche. L'acide nitrique à l'ébullition oxyde le sel potassique et donne du camphre lévogyre $\alpha_D = -41°,40'$, fusible à 203°, identique au camphre de Matricaire.

Le second sel est isomère avec le premier, son pouvoir rotatoire est différent. Dans les mêmes conditions de dilution on trouve $(\alpha_D = +10°$. Il se décompose comme le premier et le produit résultant de sa saponification est un alcool distillant à 198°, donnant des cristaux fusibles à 45° ; c'est l'isobornéol droit déjà obtenu par l'action de divers acides sur le térébenthène gauche ; il paraît identique avec le fenchol dextrogyre. Oxydé par l'acide nitrique à chaud, cet alcool donne un produit liquide à + 15° cristallisant à 6° au-dessous de 0° et déviant fortement à gauche la lumière polarisée $\alpha_D = -50°$; il est identique au camphre liquide obtenu dans l'oxydation des isoberneols de synthèse. Dans les produits liquides de l'action primitive on n'a pu obtenir le fenchène qui dérive du fenchol par déshydratation. Ces faits sembleraient infirmer l'opinion de M. Wallach qui considère le fenchol, la fenchone comme du métacymène et non du paracymène ou cymène ordinaire.

— Développement de principes aromatiques par fermentations aclooliques en présence de certaines feuilles. Note de M. G. Jacquemin.

Les feuilles de pommier ou de poirier sont immergées dans un liquide sucré à 10 ou 15 % de sucre, puis on y ajoute une levure ou saccharomyces choisie de manière à déterminer la fermentation sans donner de bouquet. Dès que la fermentation est en marche, on sent manifestement une odeur de pommes ou de poires suivant la nature de la feuille. A la distillation, la liqueur donne une eau-de-vie à fin bouquet de fruit, pomme ou poire. Une fermentation du même genre avec les feuilles de vigne donne un liquide à odeur et saveur vineuse très marquée, et par distillation une eau-de-vie de fin bouquet.

— Nouvelle enzyme hydrolytique, la *caroubinase*. Note de M. J. Effront.

La graine de *ceratonia siliqua* ou caroube contient une enzyme qui se développe pendant la germination et que l'on peut obtenir en précipitant une infusion de germe en croissance par cinq fois son volume d'alcool. La *caroubinase* qui est le nom du nouveau ferment, agit déjà énergiquement à 40° ; la température optima est entre 45° et 50° ; à 70° l'action devient faible, et à 80° l'enzyme est détruite.

La caroubinase agit faiblement en milieu neutre ; une addition de 0 gr. 01 à 0 gr. 03 d'acide formique pour 100 de liquide, favorise l'action de l'enzyme. La caroubine liquéfiée par le ferment se précipite facilement, mais le précipité n'a plus les propriétés de la caroubine. Il est fortement dextrogyre et se dissout facilement dans l'eau. Traité par les acides minéraux faibles, le précipité est transformé en un sucre particulier : la *caroubinose*. Le sucre formé par l'action de l'enzyme n'est pas semblable à celui obtenu par les acides. Pendant la germination il se forme dans la caroube des pectases et une diastase agissant sur la matière grasse.

— Analyse optique des urines, sucre diabétique thermo-optique positif et négatif. Note de M. Landolph.

La fermentation du sucre d'une urine diabétique s'effectue rapidement, elle est terminée en bonne partie déjà au bout de vingt minutes à une demi heure, et cela à la température de + 15° et même à des températures plus basses encore. C'est la caractéristique du sucre diabétique par excellence. Son pouvoir réducteur est le double de celui du sucre de raisin, en sorte que 100 grammes de ce sucre correspondent à 441 grammes d'oxydule de cuivre. Le pouvoir rotatoire du sucre diabétique augmente après ébullition. La fermentation donne les mêmes quantités de sucre que celles indiquées par le polaristrobomètre. Lorsqu'on fait rougir la liqueur de Fehlmy sur ce sucre, le précipité est jaunâtre, pâteux et assez léger. Le sucre diabétique ou thermo-optique positif est toujours accompagné d'une certaine quantité de sucre thermo-optique négatif qui, se comportant comme le sucre de raisin, perd par l'ébullition en partie ou en totalité son pouvoir rotatoire positif.

— Composition des haricots, des lentilles et des pois. Note de M. Balland.

Voici les nombres donnés par l'auteur :

	Haricots		Lentilles		Pois	
	Minimum %	Maximum %	Minimum %	Maximum %	Minimum %	Maximum %
Eau	10	20,40	11,70	13,50	10,60	14,20
Matières azotées . .	13,81	25,16	20,32	24,24	18,88	23,48
» grasses . .	0,98	2,46	8,58	1,45	1,22	1,40
» sucrées et et amylacées . .	52,91	60,98	56,07	62,45	56,21	61,10
Cellulose.	2,46	4,62	2,96	3,56	2,90	5,52
Cendres	2,38	4,20	1,99	2,66	2,26	3,50
Poids moyen de 100 grains.	20gr	134gr,60	2gr,49	6gr,56	15gr,45	5gr

— Action physiologique du venin de Salamandre du Japon (Sieboldia-maxima.) Atténuation par la chaleur et vaccination de la grenouille contre ce venin. Note de M. Phisalix.

— Troubles trophiques consécutifs à la section du sympathique cervical. Note de MM. Morat et Doyon.

— Eléments centrifuges des racines postérieures médullaires. Note de MM. Morat et Bonnet.

— Muscle perforé de la main, son apparition dans la série animale. Note de M. Perrin.

— Sur deux types nouveaux de crustacés isopodes appartenant à la faune souterraine des Cévennes. Note de M. Dollfus.

— Remarques sur les organes des sens du *Sphæromides Raymondi*. N. S. du Stenasellus Virei. N. S. et de quelques asellides.

— Sur la défense des vignes contre la cochylis. Note de M. Cazeneuve.

Pour détruire ou tout au moins empêcher l'attaque des vignes par la cochylis, espèce de lépidoptère, l'auteur propose de pulvériser sur les grappes un mélange de 10 parties de naphtaline et 90 de soufre.

A propos de cette communication, M. Blanchard rappelle qu'il a déjà préconisé l'emploi d'un mélange de cendres et de soufre qui réussit très bien et est peu dispendieux.

— Sur les tubercules d'orchidées. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Sur le remplacement de la racine principale par une radicelle, chez les dicotylédones. Note de M. Boirivant.

Séance du 19 juillet. — M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie que le tome CXXIII des Comptes-Rendus (2° semestre 1896) est en distribution au secrétariat.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Virchow comme associé étranger.

— Etablissement du régime uniforme dans un tuyau à section rectangulaire large. Note de M. Boussinesq.

— Recherches sur l'état où se trouvent dans les fontes et aciers les éléments autres que le carbone. Note de MM. Carnot et Goutal.

D'après cette note, lorsqu'on traite du ferro-silicum par de l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air et à une température portée progressivement à 40°, il reste un résidu insoluble formé de silice, de graphite et d'un siliciure de fer attirable à l'aimant. L'analyse de ce siliciure conduit à la formule FeSi. En de-

hors de ce composé, les ferrosiliciums contiennent d'autres siliciures plus riches en fers qui sont facilement attaqués par les acides chauds et étendus, moins par les acides froids. Ces composés, qui n'ont pu être encore isolés, paraissent compris entre les formules Fe^2Si^2 et Fe^5Si^2.

Les silicospiegels riches en manganèse donnent aussi des siliciures de fer inattaqués par les acides, et presque tout le manganèse est combiné au silicium.

Le soufre paraît devoir être combiné dans les composés sidérurgiques avec un autre élément que le fer. Le sulfure de fer est indécomposable par le chlorure cuprique, et cependant on trouve, dans le résidu insoluble de l'attaque au moyen du réactif cuprique, une partie du soufre combiné au cuivre et provenant de la décomposition d'un sulfure. L'élément combiné au soufre semble être le manganèse, dont le sulfure est transformé par le sel cuivrique en sulfure de cuivre et chlorure de manganèse.

Le phosphore, lorsqu'on attaque une fonte phosphoreuse par le chlorure double de cuivre et de potassium absolument neutre, reste complètement insoluble sous forme de phosphure de fer, mêlé aux autres éléments du résidu insoluble,et ce phosphure répond à la formule Fe^3Ph. L'arsenic n'existe pas à l'état libre, il se dissout complètement dans le réactif cuivrique.

— M. le Secrétaire Perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, une brochure intitulée : « Etudes de céramique, exécutées à la demande des fabricants de porcelaine de Limoges, par M. Emilio Damour. »

— M. Albert Gaudry présente à l'Académie un ouvrage de sir John Evans Correspondant de l'Institut. Cet ouvrage est une nouvelle édition des *Anciens instruments en pierres de la Grande-Bretagne*.

— Ephéméride de la comète périodique d'Arrest. Note de M. Leveau.

— Sur les intégrales quadratiques de la Dynamique. Note de M. Painlevé.

— Sur l'intégration des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre à plusieurs fonctions inconnues. Note de M. Beudon.

— Sur les surfaces rapportées à leurs lignes de longueur nulle. Note de M. Cosserat.

— Sur le tracé pratique des engrenages. Note de M. Lecornu.

— Sur le phénomène de l'arc électrique. Note de M. Blondel.

— De l'action des charges électriques sur la propriété de décharge provoquée dans l'air par les rayons X. Note de M. Villars.

— Sur les propriétés des gaz traversés par les rayons X et sur les propriétés des corps luminescents et photographiques. Note de M. Sagnac.

— M. Radiguet met sous les yeux de l'Académie, par l'entremise de M. Lippmann, une épreuve photographique démontrant la pénétration des métaux par les rayons X.

— Sur le spectre du carbone. Note de M. de Gramont.

Les carbonates alcalins, sous l'action de l'étincelle fortement condensée et dans les conditions employées par l'auteur de la présente note pour la production des spectres des métalloïdes dans les sels fondus, ne donnent, lorsqu'ils sont maintenus en fusion dans la flamme, que les raies des métaux sans traces de celles de l'air ou du carbone, mais si la source de chaleur est rapidement écartée, le sel fondu n'étant plus dans la flamme, les raies du carbone apparaissent soudain, faciles à reconnaître malgré le spectre de l'air se manifestant en même temps. Si l'on augmente la longueur de l'étincelle en éloignant l'une de l'autre les spatules de platine recouvertes de carbonate fondu, on voit s'accroître l'éclat du spectre du carbone. Les expériences ont porté sur le carbone libre. Le charbon de cornue, même après traitement par les acides, continuait à donner les raies nombreuses signalées par Watts et attribuables à des impuretés, parmi lesquelles le calcium, le baryum et le fer.

Le graphite de Sibérie n'a présenté que le spectre du carbone, spectre de lignes et bandes de Swan entremêlées. Cependant dans les sels fondus on n'a jamais trouvé le spectre de Swan ; seul le spectre des lignes du carbone apparaissait avec celui du métal présent dans le sel.

Le carbone libre a, en outre, toujours présenté, dans les différents gaz, une raie rouge très bien visible, un peu nébuleuse : 609,70 (R^d), dont l'attribution paraît douteuse, car jamais elle n'a été retrouvée dans le spectre de dissociation des carbonates. Sa présence est incontestable avec le graphite où aucune raie étrangère au carbone n'est apparue. Une raie du second spectre ou *spectre composé* de l'hydrogène étudié par Hasselberg et par Ames, semblerait s'en rapprocher : 609,77 (A^o), mais c'est 609,70 (R^d) que l'auteur a obtenu, et cette raie n'augmente pas d'intensité dans l'hydrogène pur.

— Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent, sel basique argento-cuivrique. Note de M. Sabatier.

Si l'on ajoute une molécule d'oxyde d'argent à une molécule de nitrate cuivrique en solution au quart, il se produit peu à peu une poudre gris violacé qui présente la composition d'un nitrate basique mixte de cuivre et d'argent.


$$3CuO.\ 2(AgAzO^3),\ 3H^2O$$

On peut obtenir le même sel en faisant réagir de l'hydrate cuivrique bleu sur une solution demi normale de nitrate d'argent. L'oxyde anhydre CuO ou l'hydrato brun $Cu^4H^2O^5$, même après plusieurs semaines de séjour dans la solution d'azotate d'argent, ne donnent lieu à aucune formation d'aiguilles du sel mixte. Au contraire, les hydrates bruns à composition intermédiaire entre $Cu(OH)^2$ et $Cu^4H^2O^5$ donnent lieu à une production partielle d'aiguilles ; c'est là un caractère chimique positif, qui confirme la réalité de l'*hydrate tétracuivrique*.

Le nitrate basique argento-cuivrique est une poudre violacée constituée par des cristaux microscopiques formés de prismes très allongés. Il est inaltérable à l'air sec. L'eau chaude le décompose rapidement en hydrate cuivrique brun et nitrate d'argent qui se dissout; l'eau froide se comporte d'une manière analogue, mais n'agit que très lentement. Il en est de même des solutions très diluées de nitrate d'argent.

— Hydrobenzamide, amarine et lophine. Note de M. Delépine.

La chaleur de formation de l'hydrobenzamide à partir de ses éléments est 66 cal. 8, celle de l'amarine anhydre est égale à 51 cal. 9 et de l'amarine hydratée, 52 cal. 1. Pour la lophine on a trouvé 55 cal. 3.

— Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique. Note de M. Barthe.

On ajoute 30 grammes de cyanosuccinate d'éthyle à une solution de 3 gr. 45 de sodium dans 50 centimètres cubes d'alcool absolu, on additionne de 13 gr. 25 de bromure de triméthylène. Le tout est chauffé pendant cinq heures au réfrigérant ascendant et au bain-marie, l'alcool est distillé, le résidu est traité par l'eau froide, il se produit une masse huileuse que l'on déssèche sur $CaCl^2$ fondu et qu'on soumet ensuite à la distillation. Le corps ainsi obtenu est le méthyl nitrile 3,7 diméthyloate d'éthyle 3,7, nonane dioate d'éthyle, qui est susceptible de se transformer en cristaux fusibles à 69°.

En traitant 25 grammes d'éther cyanosuccinique dissous dans l'alcool absolu contenant 2 gr. 90 de sodium par 24 grammes d'éther α-bromoisobutyrique (point d'ébullition 163°6), on obtient un corps distillant à 233°-235° sous 0 m. 025 de pression et qui n'est autre que le diméthylcyanotricarballylate d'éthyle. Cet éther n'a pu être cristallisé même à une température de — 30°.

— Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine et d'azotales métalliques. Note de M. Mottessier.

L'azotale de cobalt en se combinant à la phénylhydrazine donne un composé répondant à la formule $(Azo^3)^2Co,2(C^64^5Az^2H^3)$. H^2O qui est peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. L'azotate de zinc donne un composé analogue auquel l'analyse attribue la composition AzO^3Zn $3(C^6H^5Az^2$ $H^3)$. Ce corps est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme, il fond vers 170° en se décomposant. On obtient un dérivé présentant les mêmes propriétés et la même composition que celui préparé avec le zinc en traitant de l'azotate de cadmium par la phénylhydrazine. Ce corps fond vers 185°. Avec l'azotate de nickel et la phénylhydrazine, il se forme le composé $(AzO^3)^2Ni$, $4(C^6$ H^5Az^2 $H^3)$ qui est soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther et peu soluble dans le chloroforme.

— Sur les aloïnes. Note de M. Léger.

Il existe autant de sortes d'aloïnes que d'aloès. Ces corps : barbaloïne, curacaloïne, zanaloïne, socaloïne semblent êtres identiques. — Dans la présente note, M. Léger étudie la barbaloïne. Pour la préparer, il traite 2 kilogrammes d'aloès de Barbades par 4 litres d'acétone. Le résidu insoluble dans ce dissolvant est de l'aloïne impure que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique. Le liquide acétonique qui contient une partie de l'aloïne est étendu de son volume d'éther, il se précipite des résines, on distille l'éther, puis l'acétone. La solution sirupeuse brune obtenue est, après refroidissement, amorcée avec quelques cristaux. Après trois ou quatre jours, tout s'est pris en une masse d'aiguilles aplaties que sont recueillies et purifiées par trois cristallisations dans l'alcool méthylique. Soumis à l'analyse, la barbaloïne ainsi obtenue répond à la formule $C^{16}H^{16}O^7$ + H^2O. Cristallisée dans l'eau, elle contient trois molécules d'eau de cristallisation, et les aiguilles obtenues sont jaunes cotonneuses. A côté de cette barbaloïne, il en existe une autre qui cristallise dans l'alcool méthylique en lames courtes jaunes et opaques se groupant en mamelons.

— Le rôle de l'autointoxication dans le mécanisme de la mort des animaux décapsulés. Note de M. Goufrein (de Genève.)

— L'épuration nucléaire au début de l'ontogenèse. Note de M. Cuénot.

— Variations des champignons inférieurs sous l'influence du milieu. Note de M. J. Roy.

— Sur la germination des graines de Légumineuses habitées par les Bruches. Note de M. Gain.

— M. Landolph adresse une nouvelle note intitulée. « Analyse optique des urines ; déviation du sucre de raisin et du sucre commercial ; coefficient direct de réduction.

Séance du 26 juillet. — Le gnomon de l'Observatoire et les anciennes Toises ; restitution de la Toise de Picard. Note de M. Wolf.

— Etablissement du régime uniforme dans un tuyau à section circulaire. Note de M. Boussinesq.

— Sur la composition des eaux de drainage. Note de M. PP. Déhérain.

En résumé, les observations recueillies aux caves de végétation conduisent aux conclusions suivantes : 1° La quantité d'azote nitrifié dans les terres en jachère, privées d'engrais azotés, s'élève pendant les années humides, à 200 kilogrammes par hectare, représentant 1250 kilogrammes de nitrate de soude, et dépassant les besoins des récoltes les plus exigeantes.

2° Les terres emblavées n'élaborent qu'une quantité de nitrates beaucoup moindre, car l'évaporation formidable des plantes herbacées déssèche le sol trop complètement pour que l'humidité restante suffise à l'entretien d'une nitrifaction énergique. Quand, cependant, la pluie est très abondante, on obtient, sans engrais azotés de très bonnes récoltes renfermant une quantité d'azote aussi forte que celle qui a été nitrifiée dans les terres en jachère.

3° Presque toutes nos terres présentent un stock énorme de matières azotées, mais ces matières sont tellement inertes, que les hauts rendements ne peuvent être acquis qu'à grands frais le nitrate de soude du Chili. Les expériences précédentes démontrent que, si l'action des ferments est favorisée par une humidité suffisante, elle triomphe de l'inertie de l'humus et détermine la formation des nitrates en proportion telles, qu'elles assurent l'alimentation des plus fortes récoltes.

4° Si donc, mettant à profit l'admirable disposition topographique de la partie méridionale de notre pays que dominent : au sud, les Pyrénées ; à l'est, les Alpes ; au Nord, le Plateau central, sur lequel se dressent les Monts d'Auvergne, on se décidait à utiliser aux arrosages les eaux qui, chaque année, s'écoulent sans profit de ces cimes neigeuses, si l'on construisait de nombreux canaux d'irrigations, on donnerait à la production agricole de cette région un essor prodigieux. Non seulement les plantes seraient bien abreuvées, mais encore elles trouveraient, à portée de leurs racines, le plus puissant des agents de fertilité : le nitrate.

— Recherches sur l'état où se trouvent, dans les fontes et aciers, les éléments autres que le carbone, par MM. Ad. Carnot et Goutal.

Le manganèse, le nickel, le titane et le cuivre paraissent se trouver simplement dissous dans les aciers ; une portion du manganèse peut, d'ailleurs, être à l'état de sulfure ou de siliciure dans les fontes.

Le chrome forme des composés complexes et peut-être multiples avec le fer et le carbone.

Le tungstène et le molybdène sont à l'état de combinaisons définies avec le fer, représentées par les formules :



Fe^3Tu et Fe^3Mo^2.

Ces éléments, généralement considérés comme des métaux, se comportent donc dans les aciers comme des métalloïdes, tandis que l'arsenic, au contraire, y joue un rôle analogue à celui des métaux proprement dits :

— Sur l'explication d'un résultat expérimental attribué à une déviation magnétique des rayons X. Note de Sir GG. Stokes.

— De l'intoxication par la sueur de l'homme sain. Note de M. Arloing.

A propos de cette note, M. Berthelot fait remarquer que, dans l'ouvrage intitulé *Mappæ clavicula* (recette 265), recueil de recettes antiques, on lit : « Sudorem equi, quem in dextera parte inter coxas habuerit, sume, et intinge sagittans. Hoc expertum est utiliter. » Ce qui indique que les anciens connaissaient déjà la toxicité de la sueur de cheval.

— Sur le vert phtalique, préparation et constitution. Note de MM. Haller et Guyot.

M. Otto Fischer a obtenu un vert : « vert phtalique » en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc, mais ce produit n'avait pu être préparé qu'en petite quantité. La présente note a pour but de démontrer que cette matière colorante prend naissance, non par l'action du dichlorure, mais du tétrachlorure de phtalyle sur la diméthylaniline. En effet, en faisant réagir ce tétrachlorure (fusion 84°) dissous dans le sulfure de carbone, sur une solution de diméthylaniline et de chlorure d'aluminium dans ce même sulfure, on obtient le vert de phtalyle en proportion allant de 60 a 95 °/₀ du tétrachlorure employé et qui est constituée par un chlorhydrate $C^{32}H^{34}Az^3OCl + H^2O$. On peut préparer l'azotate qui est moins hygrométique que le chlorhydrate. Ces deux sels sont peu solubles dans l'eau chaude ou l'alcool. Leurs solutions aqueuses ont une nuance voisine du vert malachite, mais légèrement plus bleue et passe, comme celles de ce dernier colorant, en jaune orangé, par les acides minéraux. Ce changement de coloration est dû à la formation des sels polyacides, cristallisant généralement bien, mais dissociables par l'eau.

Réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, le vert de phtalyle donne un leuco-dérivé qui est en prismes brillants et possède toutes les propriétés du leuco-dérivé du vert de M. Fischer ; il fond comme ce dernier à 235°-236°.

— M. Marx adresse une nouvelle rédaction de ses communications précédentes sur l'éther principe universel des forces, l'attraction universelle, l'électricité.

— M. Chalas adresse une note intitulée. « Application de l'eau de mer pour les piles électriques primaires, dans la navigation sous-marine. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, trois volumes de l'*Annuaire de l'Ecole polytechnique* adressés par M. H. Tarry.

— M. Mascart présente à l'Académie trois nouveaux volumes (1895) « des Annales du Bureau central météorologique. »

— M. Troost fait hommage à l'Académie de la douzième édition de son « Traité élémentaire de Chimie. »

— M. Emile Picard présente le tome I de son ouvrage « sur la Théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes. »

— M. Hatt présente « l'Annuaire des Marées des côtes de France pour 1898. »

— M. le Ministre de l'Instruction publique transmet à l'Académie divers documents extraits des journaux publiés dans l'Inde sur le tremblement de terre du 12 juin.

— Sur une généralisation du problème de la représentation conforme aux varités à trois dimensions. Note de M. Cotton.

— Dispersion rotatoire naturelle du quartz dans l'infra-rouge. Note de M. Dongier.

— Sur la transformation des rayons X par les métaux. Note de M. Sagnac.

— Sur le voile photographique en radiographie. Note de M. Villard.

— Action des rayons X sur la température des animaux. Note de M. Lecercle.

— Recherches sur les aciers au nickel. Dilatation aux températures élevées ; résistance électrique. Note de M. Ed. Guillaume.

Les variations magnétiques des aciers au nickel réversibles entraînent des changements de volume également réversibles (aux petites déformations résiduelles près), tandis que la résistance électrique de ces alliages semble complètement indépendante de ces derniers changements.

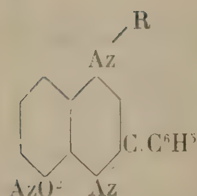
— Sur le spectre de lignes du carbone dans les sels fondus. Note de M. de Gramont.

— Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes. Note de M. P. Dutoit et de Mlle Aston.

Cette note démontre qu'il existe bien une relation générale entre la polymérisation du dissolvant évaluée au moyen de l'ascension capillaire et la dissociation électrolytique ; de plus elle établit qu'il n'est pas nécessaire que le dissolvant soit hydroxylé ou même oxygéné, comme le prouvent les expériences entreprises avec le propionitrile.

— Sur un nouveau groupe d'amidines. Note de M. Muttelet.

En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique les dérivés nitrés représentés par le schéma suivant :



dans lequel R désigne un radical gras ou aromatique, on obtient de nouveaux composés amidés bien cristallisés. L'auteur en décrit quelques-uns dans lesquels R est représenté soit par le groupe phényl, soit par les groupes p et o tolyle ou β-naphtyle.

Le dérivé phénylé est en aiguilles fusibles à 191°. Ce produit donne des colorants azoïques. — Les composés p et o-tolyliques fondent l'un à 195 et l'autre à 145°-146°, le premier est en écailles brillantes et le second en aiguilles minces. Quant au produit du β-naphtyle, il est en aiguilles filiformes fusibles à 165-166°, lesquelles reprises par le benzène donnent une substance grenue ne fondant plus qu'à 195°.

— Sur un procédé de dosage de l'acétylène, applicable aux carbures de la forme R — C ≡ C — H. Note de M. Chavastelon

L'acétylène, en agissant sur une solution aqueuse ou alcoolique de nitrate d'argent en excès, donne lieu à la réaction suivante.



$$C^2H^2 + 3AzO^3Ag = C^2Ag^2AzO^3Ag + 2AzO^3H$$

confirmée par M. Arth. Cette réaction permet de doser l'acétylène ; il suffit pour cela de déterminer la proportion d'acide nitrique mise en liberté. Ce procédé est applicable à tous les carbures de la forme R — C ≡ C — H. Pour le réaliser, on peut employer l'eudiomètre à absorption de M. Raoult dans lequel on introduit un volume déterminé du gaz à doser à une pression connue, puis 20 centimètres cubes d'une solution à 10 °/₀ de nitrate d'argent, proposition qui suffit pour un eudiomètre de 60 centimètres cubes de capacité.

— Sur le dosage de la chaux, de l'alumine et du fer, dans les phosphates minéraux. Note de M. Lindet.

Pour détruire l'acide citrique qui reste dans la liqueur d'où l'on a précipité l'acide phosphorique des phosphates commerciaux, l'auteur propose l'emploi du manganèse. A cet effet, on sature les liqueurs ammoniacales par l'acide nitrique, puis on additionne de 0 gr. 5 de sulfate ou de nitrate de manganèse, et d'environ 50 centimètres cubes d'acide nitrique pour 20 grammes d'acide citrique. On chauffe doucement et l'attaque se poursuit à mesure que le liquide s'évapore. Quand l'attaque se ralentit, on ajoute de l'acide nitrique, et quand il ne se produit plus de dégagement gazeux on reconnaît que tout l'acide citrique est décomposé. On n'a plus qu'à doser le fer et alumine dans la liqueur par les procédés ordinaires. Le chlorure de vanadium peut être substitué au manganèse. Son action est plus énergique car 0 gr. 1 suffit pour oxyder rapidement 20 grammes d'acide citrique. L'hypovanadate d'ammoniaque formé est insoluble dans la condition de l'expérience, surtout en présence de l'ammoniaque en excès.

— Sur l'absorption de l'oxygène dans la casse des vins. Note de M. Laborde.

— Influences exercées par les états pathologiques des générateurs sur la constitution des descendants. Note de M. Charrin.

— Etude bactériologique de l'ambre gris. Note de M. Beauregard.

— Persistance de l'activité de la présure à des températures basses ou élevées. Note de MM. Camus et Gley.

— Sur une forme nouvelle de l'appareil buccal des Hyménoptères. Note de M. Pérez.

— Sur une nouvelle Myxosporidie de la famille de Gluyeïdées. Note de M. L. Léger.

— Sur le terrain carbonifère des environs de Mâcon. Note de M. Vaffier.

— Sur la marcasite de Pontpéan et sur des groupements réguliers de marcasite, de pyrite et de galène, constituant des pseudomorphoses de pyrrhotine. Note de M. Lacroix.

— Sur les applications nouvelles du courant ondulatoire euthérapeutique électrique. Note de M. Apostoli.

— M. Maumené adresse de nouvelles considérations sur les lois de l'action chimique.

Séance du 2 août. — Sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène, par M. Berthelot.

L'établissement d'un régime régulier dans les réactions chimiques est toujours précédé d'un état variable dans lequel concourent des influences perturbatrices multiples, qui s'effacent dès que la réaction a pris une certaine intensité. Les expériences consignées dans la présente note ont pour but de mettre en évidence certaines de ces causes perturbatrices dans la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Elles ont consisté à chauffer le gaz tonnant en présence de diverses matières susceptibles de se combiner à l'eau, qui tend à prendre naissance, et, par là même, à en déterminer la formation. M. Berthelot a employé, à cet effet, les acides tels que le gaz chlorhydrique, l'acide sulfurique concentré, l'anhydride phosphorique ; et les alcalis, tels que la baryte anhydre, la chaux vive, l'hydrate de potasse fondu. Les acides donnent lieu à des réactions étrangères à la formation de l'eau ; quant aux alcalis, leur efficacité pour déterminer l'union de l'hydrogène avec l'oxygène a été absolument manifeste.

— Sur l'analyse de l'aluminium et de ses alliages. Note de M. Moissan.

Dans cette note, l'auteur critique la méthode d'analyse de l'aluminium indiquée récemment par M. Balland et dit qu'elle ne donne que des résultats inexacts. Nous ferons remarquer que, pour discuter un procédé, il faut opérer dans les conditions et sur les quantités indiquées dans ce procédé. Ce n'est pas ce qu'a fait M. Moissan, puisqu'il a fait porter ses essais sur 100 grammes d'aluminium au lieu de 0 gr. 5 comme l'indique M. Balland. En outre, il nous donne les nombres calculés pour 100 grammes de résidu insoluble, et non ceux trouvés pour la quantité d'aluminium traitée, enfin, il ne nous indique pas quelle a été la proportion du résidu resté inattaqué. Il nous est donc permis d'attendre un contrôle mieux fait de cette méthode pour nous prononcer sur sa valeur, et cela avec d'autant plus de raison que nous avons eu l'occasion de constater que certaines analyses de M. Moissan avaient été faites d'une façon simplement approximative.

— Sur la fixation et la nitrification de l'azote dans les terres arables. Note de M. P. P. Déhérain.

Comme conclusion à cette note, M. Déhérain préconise l'emploi du fumier de ferme et celui des en-

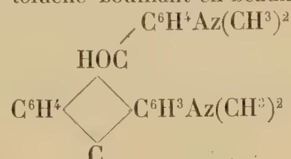
grais verts pour le fumage des terres. En effet il résulte des expériences faites sur des terres d'origine différente que l'enrichissement de ces dernières en nitrates provient surtout de l'azote fixé. Or, cette fixation se produit par l'intermédiaire d'agents microbiens qui se succèdent dans le sol, donnant, par leur décomposition, de l'ammoniaque qui devient aussitôt la proie des ferments nitreux et nitrique. Il est donc indispensable de chercher a introduire dans le sol les éléments nécessaires à la fixation de l'azote ; or, celle-ci est corrélative de la destruction de la matière organique. Le fumier de ferme et les engrais verts qui sont riches en matière organique et en humus doivent donc être préférés aux engrais chimiques, car non seulement ils ont une action fertilisante par l'azote qu'ils contiennent, mais aussi par leur manière carbonée dont la destruction est nécessaire à la vie et à l'activité des ferments qui fixent dans le sol de l'azote atmosphérique.

— L'intoxication par la sueur de l'homme sain. Note de M. Arloing.

— Sur le tétraméthyldiamidodiphényldianthranol téhaméthyldiamidé symétrique de l'oxanthranol correspondant. Note de MM. Haller et Guyot.

M. O. Fischer a déjà essayé de condenser l'acide tétraméthyldiamido-diphénylméthane ortho carbonique pour le transformer en dérivé anthranolique, mais cet essai ne paraît pas avoir réussi. On obtient un bon résultat en employant comme agent de condensation l'oxychlorure de phosphore et en opérant au sein de la diméthylaniline. Le corps ainsi obtenu cristallise dans le toluène bouillant en beaux feuillets jaunes renfermant une molécule de toluène de cristallisation. Sa formule est $C^{48}H^{48}Az^4O^2 + C^7H^8$. A 130° il perd sa molécule de toluène. Ce nouveau dérivé fond à peu près vers 275° ; il est très oxydable. C'est un tétraméthyldiamido-diphényldianthranol tétraméthyldiamidé.

Oxydé en solution acide par le bichromate de potasse ou le perchlorure de fer, cet anthranol donne un oxyanthranol en cristaux prismatiques fusibles à 213°. L'analyse attribue à ce composé la formule



— M. le ministre de la guerre transmet à l'Académie sept nouveaux rapports sur des coups de foudre qui ont frappé divers bâtiments du service de l'artillerie.

— Occultation du groupe des Pléiades par la lune, le 23 juillet 1897. Note de M. André.

— Sur les surfaces isothermes. Note de M. Pellet.

— Appareil léger pour la détermination rapide de l'intensité de la pesanteur. Mote de M. Brillouin.

— Sur les déformations permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres. Note de M. Marchis.

— Sur la compressibilité des gaz au voisinage de la pression atmosphérique. Note de MM. Leduc et Sacerdote.

— Sur les poids atomiques de l'azote, du chlore et de l'argent. Note de M. Leduc.

Voici les nombres trouvés.

O.	16 (base).	Cl.	35,470
Az	14,005	Ag.	107,916
H.	1,0076		

— Déterminations thermochimiques relatives aux composés cuivriques. Note de M. P. Sabatier.

Il résulte de cette note que la formation des sels basiques du cuivre, à partir des sels cristallisés et de l'oxyde solide, donne lieu à des dégagements de chaleur fort importants : ce sont, en effet, surtout pour le nitrate, le bromure et le chlorure, des composés très stables qui tendent toujours à se former au lieu de l'oxyde, quand on précipite ce dernier au sein d'une solution cuivrique. La chaleur dégagée est moindre pour le sulfate, ce qui concorde bien avec la possibilité d'obtenir, dans ce cas, des sels basiques moins riches en oxyde.

— Sur quelques cétones bromées. Note de M. Collet.

L'auteur a préparé au moyen du chlorure d'aluminium et des chlorures d'acides bromés quelques cétones bromées.

Le p. bromopropionyltoluène a été obtenu eu traitant 50 grammes d'α-bromopropionyle dissous dans 200 grammes de toluène par 70 grammes de chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction isolé par les méthodes ordinaires est cristallisé en lamelles brillantes fusibles vers 76-770.

On a préparé d'une manière analogue le p-bromobutyryltoluène qui est un liquide à odeur désagréable distillant vers 169-173 sous 20 millimètres à 25 millimètres de pression.

Le bromo propionyl-p-xylène. Liquide jaunâtre bouillant vers 166°-168° sous 40-45 millimètres.

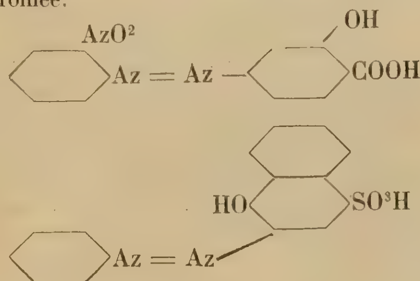
Le bromo propionyl-m-xylène. Liquide bouillant vers 160°-163° sous 20-25 millimètres.

Le bromo propionyl-biphényle. Cristaux blancs pulvérulents fusibles à 79°-80° : oxydé par le permanganate, cette cétone donne l'acide p-biphényl carbonique en aiguilles fusibles à 218°.

Le chlorure de débromophénylpropionyle obtenu en faisant réagir le brome sur le chlorure de cinnamyle en solution sulfocarbonique réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium à la température ordinaire en donnant une diphénylpropanone dibromée.

— Observations sur la copulation des dérivés diazoïques avec les phénols. Note de MM. Gassmann et H. George.

Tous les phénols et naphtols qui, par copulation avec les diazos, fournissent des orthooxyazoïques, copulent en solution neutre et acide. En général, les dérivés nitrés réagissent bien plus rapidement sur les phénols et leurs dérivés que sur les naphtols. Ce fait explique pourquoi, dans la préparation du rouge d'anthracène, on n'obtient pas de résultat industriel si l'on intervertit l'ordre de copulation des éléments. Se basant sur cette donnée expérimentale, MM. Gassmann et George attribuent au rouge d'anthracène la constitution suivante :



— Sur la caroubinose. Note de M. Effront.

Le sucre produit par l'action des acides minéraux sur la caroubine réduit la liqueur de Fehling à peu près dans les mêmes proportions que la dextrose, mais elle diffère de cette dernière par le pouvoir rotatoire qui est de $(\alpha)_D = 24$. La caroubinose se présente sous forme d'une substance sirupeuse, non cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$.

La phénylhydrazine se combine à la caroubinose en donnant une phénylhydrazone en cristaux jaune pâle fusibles à 183° et une ozazone en cristaux jaunes prismatiques fusibles à 198°.

— Sur un composé organique riche en manganèse. Note de M. Guérin.

De la sciure de bois traitée par la potasse caustique à 1 $^0/_0$ a cédé à cette dernière une matière précipitable par l'acide chlorhydrique qui, après redissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par l'acide étendu, donnait une poudre brun clair. Cette matière contenait 0,402 $^0/_0$ de manganèse 1,297 de phosphore et 0,666 de soufre ; elle est azotée.

— Présence de l'iode dans les glandes parathyroïdes. Note de M. Gley.

— Les bronches épartérielles chez les mammifères et spécialement chez l'homme, Note de M. D'Ardivillier.

— Les premiers stades du développement des pédipalpes. Note de M[lle] Sophie Pereyaslawzska.

— Système nerveux sympathique des Orthoptères. Note de M. Bordas.

— Sur un Sporozoaire nouveau (Cœlosporidium chydoricola-n.g. et n.s) intermédiaire entre les Sarcosporidies et les Amœbidium Cienkowsky. Note de MM. Mesnil et Marchoux.

— Etude expérimentale sur les Coccidies. Note de M. Léger.

— Sur l'indépendance de certains faisceaux dans la fleur. Note de M. Grélot.

— Troubles fonctionnels réflexes d'origine péritonéale observés pendant l'eviscération d'animaux profondément anesthésiés. Note de MM. Guinard et Tixier.

— Sur les roches diamantifères du Cap et leurs variations en profondeur. Note de M. de Launay.

— Sur l'ancienneté de l'exploitation de l'étain en Bretagne. Note de M. L. Davy.

D'après l'auteur les mines d'Abbaretz-Nozay auraient été exploitées par les Gaulois qui les auraient abandonnées vers l'époque de la conquête par les Romains, puisque les conquérants n'en parlent pas.

— Sur l'action des courants à haute fréquence sur la tension artérielle. Note de M. Moutier.

— Sur un traitement électrique palliatif du tic douloureux de la face. Note de M. Bergonié.

— MM. Apostoli et Berlioz adressent une nouvelle note. « Sur l'action thérapeutique générale des courants alternatifs de haute fréquence.

Séance du 9 août. — M. Le Secrétaire perpétuel fait part à l'Académie de la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne du D[r] Tolozan, Correspondant de la Section de Médecine et de Chirurgie, et celle de M. Victor Meyer (Voir *Nécrologie*, page 706).

— Sur le nombre et la symétrie des faisceaux libéroligneux des appendices (feuilles) dans leurs rapports avec la perfection organique. Note de M. Ad. Chatin.

— M. Marchand adresse un Mémoire sur les expériences d'électroculture.

— M. Lepage adresse une note relative à la direction des aérostats.

— M. Morisse adresse un Mémoire sur la navigation aérienne.

— Sur la forme cristalline des chloroplatinates des diamines. Note de M. Lebel.

La formule compliquée de ces sels $PtCl^62(AzH^2RR')$, ne permet pas d'espérer, de prévoir *à priori* aucune forme cristalline, mais cette série a l'avantage de fournir une grande variété de cristaux différents lorsque les radicaux organiques R et R' varient. Au contraire, on n'observe, en général, que des changements légers quand on remplace le chlore et le platine par leurs homologues. Dans cette note, l'auteur étudie la forme cristalline de ces sels, dans le but d'obtenir des termes de transition.

— Sur quelques éthers cétoniques. Note de M. Collet.

Par l'action des cétones bromées sur les sels alcalins des acides gras, l'auteur a préparé un certain nombre d'éthers cétoniques. Tels sont les éthers acétiques du méthyl = de l'éthyl = et du diméthyl = benzoylcarbinol. Il suffit pour cela de chauffer l'acétone bromée au réfrigérant ascendant avec un léger excès d'acétate de potassium pur et sec.

L'éther acétique du méthylbenzoylcarbinol est une huile jaunâtre, à odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; sa densité est de 1,11 ; il distille vers 158-160° sous 20 millimètres de pression.

L'éther acétique de l'éthylbenzoylcarbinol obtenu avec le bromobutyrylbenzène est un liquide jaunâtre à odeur agréable, distillant vers 164-170° sous 25 à 30 millimètres de pression ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'isopropylphénylcétone bromée donne l'éther acétique du diméthylbenzoylcarbinol, distillant vers 135-140° sous 15 à 20 millimètres de pression. Ces éthers sont saponifiables par la potasse, en donnant des liquides huileux, jaunâtres, réduisant la liqueur de Fehling et l'azotate d'argent.

— Produits de saccharification de l'amidon par la diastase. Note de M. Petit.

La dextrine formée par saccharification à 70°, fournit par inversion d'abord du glucose et un biose ; ensuite le biose se dédouble lui-même, en fournissant du glucose. Si, au lieu de saccharifier cette dextrine au moyen d'un acide, on saccharifie avec la diastase, on obtient un corps à poids moléculaire plus élevé que celui de la dextrine d'où l'on est parti, en même temps il y a production d'une biose.

— Sur un point de la théorie de la teinture. Note de M. Léo Vignon.

La cause de la fixation des couleurs substantives par le coton est d'ordre chimique. Les noyaux phényliques, l'azote à l'état d'atome isolé, ou d'atomes doubles liés azoïquement, ne semblent pas influer sur l'absorption.

Il en est autrement des diamines (sauf l'o-phénylènediamine) et des hydrazines : leur absorption est considérable et semble indépendante du degré de substitution des groupements moléculaires azotés.

L'absorption des couleurs substantives par le coton paraît être dne à l'action du groupement



dans leur molécule ou plus simplement encore à



soit deux atomes d'azote hydrazinique liés directement ou par l'intermédiaire de groupes aromatiques interposés. Les deux azotes peuvent, du reste, être reliés à de l'hydrogène, à des groupes CH^3 ou à l azote azoïque (couleurs substantives.)

Dans ces conditions, il est logique d'admettre que la fixation s'effectue par ces azotes devenant pentatomiques.



qui s'uniraient alors à la molécule cellulosique par un mécanisme à déterminer. (Cette interprétation peut être vraie, mais si l'on admet non pas une action mécanique ou physique, mais une action chimique, ne serait-il pas plus admissible de considérer que la matière colorante ayant un reste hydrazinique se combinerait à la cellulose, corps à fonction cétonique ou aldéhydique à la manière de la phénylhydrazine avec les sucres, et formerait une hydrazone colorée ?)

— Sur un nouvel alcaloïde. Note de MM. Battandier et Malosse.

Ce nouvel alcaloïde a été isolé du *Retama sphærocarpa*, par la méthode générale d'extraction de ces corps. La *Rétamine*, ainsi que cet alcaloïde a été nommé, est légèrement soluble dans l'eau et l'éther ; l'alcool et la ligroïne la dissolvent davantage ; le chloroforme la dissout aisément mais pas sans altération. Elle cristallise en longues aiguilles de sa solution saturée dans l'éther de pétrole, en prismes de la solution alcoolique saturée, et en tables rectangulaires de l'évaporation spontanée de sa solution dans l'alcool. Cet alcaloïde à une saveur amère sans action physiologique ; il est dextrogyre, fond à 182°. L'analyse lui attribue la formule $C^{15}H^{26}Az^2O$.

— Sur la présence du *Pseudo Commis Vitis* (Debray) dans la tige et les feuilles d'*Elodea Canadensis*. Note de M. Roze.

— Sur la racine des *Suœda* et des Salsola. Note de M. Fron.

— Sur le tissu assimilateur des tiges privées de feuilles. Note de M. Bouvant.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 14 juillet 1897.

M. Albert Scheurer, secrétaire du comité, prononce les paroles suivantes :

Messieurs,

Permettez-moi d'exprimer, au nom du Comité de chimie tout entier, l'impression douloureuse produite sur chacun de nous par la mort de M. Paul Schutzenberger.

C'est à Mulhouse qu'il fit ses premiers travaux. Ce sont les *Bulletins de la Société industrielle* qui leur fit voir le jour, et la mort, en l'arrachant à la science, nous a directement frappés.

Esprit élevé recherchant la difficulté, armé de toutes les connaissances chimiques de son époque, et doué de ce scepticisme rare qui n'accorde aux théories que la valeur d'un outil, il s'attaque, dès le début de sa carrière, à l'étude des matières colorantes naturelles. Ce domaine, à peu près inexploré, offrait d'autant plus d'obstacles qu'à cette époque, la chimie n'avait pas les ressources considérables dont elle dispose aujourd'hui. La tentative n'en était que plus hardie. Les brillants travaux qui en furent le résultat et qui ont fait le plus grand honneur à nos Bulletins, lui assignèrent immédiatement une place au premier rang.

Appelé à Paris dès 1865, nous n'avons cessé de suivre avec un intérêt doublé d'orgueil les brillantes étapes d'une carrière qui lui préparait une place marquante à l'Institut.

Paul Schutzenberger est toujours resté des nôtres. Il aimait Mulhouse, le berceau de sa vie scientifique, et ce n'était pas sans émotion qu'il parlait de ces années passées au milieu de nous.

Il n'est pas nécessaire de rappeler, à ceux qui l'ont connu, toutes les qualités de cette nature exceptionnelle, qui brillait autant par la bonté et la franchise que par son intelligence.

En lui, nous perdons une de nos gloires les plus chères, et le Comité de chimie, ému, s'associe au deuil qui frappe sa famille, ses amis, et aussi notre pays.

Je vous propose de lever la séance en signe de deuil.

NÉCROLOGIE

Victor Meyer.

La science chimique vient encore de perdre un de ses représentants les plus autorisés en la personne de Victor Meyer, décédé subitement à Heidelberg le 8 août dernier.

Victor Meyer était né à Berlin le 8 septembre 1848. Il était le fils de Jacques Meyer, le filateur bien connu par la fondation d'un grand nombre d'œuvres de bienfaisance. A l'âge de seize ans, après avoir passé avec succès les examens du gymnase de Werder, il suivit pendant six mois les cours de l'Université de Berlin, et se rendit à Heidelberg où il travailla sous la direction de Bunsen, dont il devint plus tard l'assistant. Nous le retrouvons quelques temps après à Berlin où il collabore avec A. von Bœyer, puis en 1871 à l'Ecole Polytechnique de Stuttgart comme assistant principal de Fehling et professeur titulaire de chimie pure et de chimie organique. L'année suivante, il remplace Wislicenus comme professeur de chimie générale à l'Ecole Polytechnique de Zurich où il reste douze ans. En 1885 il passe comme professeur ordinaire à Göttingen et ne quitte cette place qu'en 1889 pour succéder à Bunsen dans la chaire de chimie à l'Ecole supérieure de Heidelberg. C'est d'ailleurs Bunsen qui l'avait désigné comme le plus apte de ses élèves à remplir ce poste. Sous l'impulsion de Victor Meyer, l'enseignement de la chimie à Heidelberg prit un développement remarquable, et en 1890, l'étroit bâtiment de l'ancien laboratoire de Bunsen dut être agrandi pour recevoir les nombreux étudiants qui se pressaient au cours du maître.

Les découvertes chimiques dont la science est redevable à Victor Meyer sont extrêmement variées. Nous rappellerons en première ligne la découverte des nitrodérivés aliphatiques dont il a indiqué la préparation et les propriétés générales. Dans la chimie physique, nous sommes redevables à Victor Meyer d'un grand nombre de travaux sur les densités de vapeurs. L'ancienne méthode de détermination de cette caractéristique a été considérablement simplifiée, et la fameuse *Méthode du déplacement de l'air* a permis de mesurer la densité de vapeur des éléments simples et de leurs combinaisons dans des limites de température extrêmement étendues. Les résultats de ces déterminations, qui ont été poussées jusqu'à la température de 1800° C. et qui représentent une somme de travail considérable, ont été exposés dans une monographie ayant pour titre : *Travaux pyrochimiques de Victor Meyer et Langer* (Brunswick, 1885) et constituent une source de documents précieux pour la chimie générale. En ces derniers temps, Victor Meyer avait rendu pratique l'emploi d'un récipient en magnésie calcinée qui permettait d'effectuer des déterminations de densités de vapeurs au-delà de 1800° C. Son grand désir était, comme il l'a exprimé lui-même en 1895 devant l'*Association scientifique* de Lübeck, de rechercher s'il est possible de réaliser expérimentalement la dissociation de la matière en ses atomes constitutifs.

Dans l'étude de la série aromatique, nous devons à Victor Meyer la découverte des aldoximes et des kétoximes, deux classes de corps qui sont d'une importance capitale pour caractériser les aldéhydes et les kétones. Ces substances ont encore un intérêt considérable au point de vue de la stéréochimie, et en particulier de la stéréochimie de l'azote, puisqu'elles permettent d'établir l'orientation des valences de cet élément dans l'espace.

Le sens critique de Victor Meyer, aussi bien que le soin méticuleux qu'il apportait à toutes ses recherches expérimentales, le conduisirent à la découverte du thiophène dans la benzine — c'est-à-dire dans l'un des corps chimiques dont la connaissance paraissait le plus parfaite. Dès lors, il se livra, en collaboration avec ses élèves, à l'étude complète de ce nouveau corps. Le thiophène et ses principaux dérivés furent obtenus synthétiquement, et ces recherches permirent de mettre en évidence l'analogie très étroite qui existe, au point de vue chimique, entre le thiophène et le benzène. Les résultats de cette étude ont été exposés dans une monographie ayant pour titre : *Le groupe du thiophène* (Brunswick, 1888).

Parmi les récents travaux de Victor Meyer, il faut citer ceux relatifs à la décomposition du gaz tonnant, à la découverte des iodo-dérivés organiques, à la constitution de cette classe de corps, et en particulier à la préparation des bases iodoniums, homologues des bases ammoniums. Nous lui devons encore de remarquables travaux sur la loi de formation des éthers correspondants aux acides aromatiques carboxylés, loi qui lui a permis d'établir la constitution chimique d'un grand nombre de dérivés aromatiques. Tout récemment encore, il avait eu la satisfaction de pouvoir obtenir à l'état pur le mésitylène en partant de l'acétone.

Sa dernière œuvre est le *Traité de chimie organique* qu'il a publié en collaboration avec Jacobson (2 volumes, Leipzig, 1891–1895).

En dehors de ses travaux purement scientifiques, Victor Meyer a laissé quelques œuvres d'un charme littéraire très appréciable. Nous citerons en particulier les deux petites brochures qu'il laisse sous les titres de *Nature et Science* (Heidelberg, 1892), et *Journées de printemps dans l'archipel des Canaries* (Leipzig, 1893).

Victor Meyer était membre correspondant de l'Académie des Sciences de Bavière, membre honoraire de la Société chimique de Londres, etc. (*Chemiker Zeitung*).

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XI[e] — II[e] PARTIE

Livraison 670 | OCTOBRE | Année 1897

RÉCENTES ÉTUDES SUR LES ESSENCES ET LES PARFUMS NATURELS OU ARTIFICIELS

Par **M. Gerber.**

Depuis notre dernière Revue, parue sous le même titre dans ce Journal (*Monit. Scient.* 1896, janvier, p. 5, et février, p. 98) les huiles essentielles et l'étude des séries chimiques auxquelles elles se rattachent plus particulièrement ont fait l'objet de travaux importants.

Dans cette branche de la chimie, l'association de la science pure avec l'industrie paraît devoir être aussi féconde en résultats pratiques qu'elle l'a été dans le domaine des matières colorantes. Nous en pouvons juger par les fruits qu'elle porte déjà en Allemagne.

« L'industrie des huiles essentielles, disent MM. J. Dupont et Charabot (*Agenda du chimiste*, « 1897, p. 555), mettant à profit les découvertes des chimistes, a commencé à sortir de l'ornière « où la routine la tenait depuis de longues années. Nous devons avouer que l'impulsion a été « donnée par un pays qui ne semblait pas prédestiné à ce rôle, la production des essences y étant « assez restreinte. Il est temps que les distillateurs du midi de la France s'inspirent des méthodes « que leur apporte la chimie, s'ils ne veulent pas voir diminuer la suprématie que leur pays doit « à son heureuse situation géographique ».

Le danger qui menace l'industrie française des essences n'est que trop réel. Les essences d'hespéridées de Sicile et de Calabre, nombre d'autres essences produites par les pays d'Orient ou d'Extrême Orient, une partie même des huiles essentielles distillées dans le midi de la France se sont détournées de nos marchés et vont transiter maintenant en Allemagne. Là elles sont classées pour être revendues d'après leur teneur en produit utile, à leur valeur réelle, loyale et marchande ; les essences de bergamotte et de lavande par exemple à leur taux en éthers du linalol, les essences de cannelle, d'anis ou de badiane d'après leur richesse en aldéhyde cinnamique ou en anéthol, etc. Aux traditions empiriques, nos voisins ont substitué, dans le commerce et l'industrie des essences, des méthodes scientifiques. De là leur succès.

Nous ne nous étendrons pas sur ces considérations. Elles ont été développées, avec exemples à l'appui, dans une étude très documentée que M. A. Haller, directeur de l'Institut chimique de Nancy, a consacrée récemment à l'industrie des essences et des parfums (*Bulletin de la Société d'encouragement*, 1897, janvier p. 14 et mars p. 356). Nous nous bornerons à répondre à l'objection que l'empirisme élève contre la main-mise de la chimie sur ce domaine où il a longtemps régné en maître absolu : Ces composés définis que vos alambics ont extrait des essences et ces produits de synthèse que vous opposez aux aromates naturels sont loin de valoir ces derniers en finesse. Ils ne leur ressemblent pas plus que les affreuses mixtures que les chimistes d'une certaine époque ont prétendu opposer au vin, assurant qu'ils y avaient réuni, en doses voulues, tous les constituants du jus de la vigne. Personne aujourd'hui n'ose plus soutenir que les préparations du laboratoire pourront jamais égaler, ni même imiter de loin les vins naturels les plus ordinaires, encore moins les liqueurs généreuses de nos grands crus.

La vanilline, l'ionone, l'irone ne reproduisent pas exactement le goût ou le parfum de la vanille, de la violette ; des juges grossiers seuls s'y peuvent tromper. Même dans le cas simple de l'essence d'amandes amères, les mélanges d'aldéhyde benzoïque artificielle et d'acide prussique ne rendent pas le même effet que l'essence préparée avec les amandes amères ou les noyaux.

Au point de vue esthétique, l'objection est valable assurément, et nous concédons volontiers que les produits *extraits du goudron* sont inférieurs, surtout dans les applications à l'art culinaire ou à la fabrication des liqueurs, aux modèles naturels qu'ils prétendent imiter ; mais c'est là affaire

de goût dont nous n'avons pas à discuter. Examinons la question au point de vue pratique, industriel.

Il semble que la chimie s'apprête à jouer ici un rôle analogue à celui qu'elle a rempli dans l'industrie des colorants et de leurs applications à la teinture. Sans doute la rivalité du produit de synthèse et du produit naturel va passer par les mêmes phases et aboutir enfin à des résultats analogues.

Qu'avons-nous vu dans le domaine des couleurs? Les tentatives de synthèse des pigments naturels ont fait découvrir tout d'abord une série de colorants n'ayant ni la solidité, ni le fond, ni la résistance des premiers, mais plus brillants et plus vifs ; plus crus si l'on veut, mais aussi généralement meilleur marché.

Parmi ces couleurs du goudron, les teinturiers ont cependant dès l'origine, distingué quelques types dont ils ont tiré très bon parti en les associant à des couleurs anciennes dont ils rehaussaient ainsi l'éclat et diminuaient le prix de revient. C'était souvent aux dépens de la solidité des nuances obtenues ; mais s'il est un public qui recherche les teintures solides, il en est un bien plus nombreux qui demande des produits brillants et surtout moins chers.

C'est un service du même genre que les essences artificielles sont appelées à rendre au parfumeur. Il est bien entendu que celui-ci doit user avec discernement, pour composer ses bouquets, des nouvelles matières premières odoriférantes que l'industrie met à sa disposition. Ce sont autant de corps nouveaux parmi lesquels il doit faire un choix sans se préoccuper de leur origine, qu'il doit essayer, comme il essaierait une essence nouvellement importée, extraite d'une fleur exotique quelconque. Parmi ces parfums *du goudron* il aura sans doute à en rejeter beaucoup, de même que le teinturier a dû renoncer à des centaines de couleurs *du goudron* qui, prônées au début à grand renfort de réclame, sont tombées, en peu de temps dans l'oubli.

Pas plus comme parfum que comme condiment, la vanilline n'équivaut à la vanille, nous l'admettons : cela a-t-il empêché la vanilline, le produit de synthèse, de se créer un marché important et de faire baisser les prix de la vanille, peut-être en obligeant les producteurs à la mieux cultiver, à la mieux récolter?

L'ionone et l'irone n'ont pas la délicatesse et la persistance des extraits de violettes ni même des extraits d'iris qui composent la majeure partie des bouquets dits à la violette ; c'est entendu. Mais, dès leur apparition, ces produits de synthèse ont trouvé dans la savonnerie des applications auxquelles ne pouvaient prétendre les extraits de violette ou d'iris à cause de leur prix trop élevé. De plus, l'addition discrète d'ionone ou d'irone aux plus fines parfumeries à la violette ne les déprécie pas ; bien au contraire.

L'extension des goûts de luxe dans toutes les classes de la société oblige à fabriquer à bon marché, et bientôt le parfumeur ne pourra pas plus se passer des parfums artificiels que le teinturier ne peut se dispenser des couleurs artificielles.

Les progrès de cette nouvelle branche de l'industrie chimique doivent être suivis de près, aussi bien par le parfumeur qui emploie les essences que par le distillateur qui les obtient ou le fabricant d'extraits parfumés, dont les produits peuvent, d'un moment à l'autre, être supplantés par des substituts plus ou moins heureux.

Classification des Essences

Dans l'étude déjà citée de MM. Dupont et Charabot sur l'examen chimique et l'estimation des huiles essentielles, ces auteurs rangent les essences en 9 groupes d'après la fonction chimique de leur principal constituant. Voici le schéma de ce classement :

Groupe I. — *Alcools terpéniques et leurs éthers.*

Constituants principaux : Bornéol, linalols (droit ou gauche), géraniol et citronnellol, menthol, alcools sesquiterpéniques.

Groupe II. — *Aldéhydes.*

Constituants principaux : Aldéhyde angélique, aldéhyde benzoïque, aldéhyde cuminique, aldéhyde cinnamique, citral et citronnellal.

Groupe III. — *Acétones.*

Constituants principaux : Méthylnonylcétone, irone, carvone, fenone, pulégone (ou poulione), thuyone.

Groupe IV. — *Phénol et dérivés phénoliques.*

Constituants principaux : thymol et carvacrol, eugénol et betelphénol, anéthol et estragol (méthylchavicol), safrol, apiol.

Groupe V. — *Cinéol (eucalyptol) et camphre.*

Constituants principaux : Cinéol, camphre.

Groupe VI. — *Terpènes et sesquiterpènes.*

Constituants principaux : Pinène, dipentène, limonène, cadinène, phellandrène, humulène.

Groupe VII. — *Ethers d'alcools de la série grasse.*

Constituants principaux : Acétate d'octyle, butyrate d'octyle, salicylate de méthyle.

Groupe VIII. — *Composés sulfurés.*

Constituants principaux : Sénevols et analogues.

Groupe IX. — *Constituants inconnus.*

Le tableau de MM. Dupont et Charabot offre, dans les limites que les auteurs ont eu soin de tracer, c'est-à-dire comme classement d'ordre permettant d'appliquer à toutes les essences d'un même groupe les mêmes considérations analytiques, un véritable intérêt.

Cependant les motifs qui nous avaient déterminé dans notre précédente étude à suivre la sériation alphabétique, savoir : les notions insuffisantes que nous avons sur la composition immédiate de beaucoup d'essences, la complexité de certaines d'entre elles formées de mélanges de composés se rattachant à diverses fonctions chimiques, ces motifs n'ont pas perdu de leur force. Une classification rationnelle n'est possible actuellement que pour les produits chimiques définis, parfums de synthèse ou constituants purs, isolés des essences naturelles. Quant aux essences naturelles, mieux vaut encore suivre l'ordre alphabétique, en groupant certaines essences apparentées par leur origine ou par leur constituant franchement dominant (aurantiacées, essences anisées, etc.).

Bibliographie

Il a été publié depuis dix-huit mois plusieurs travaux d'ensemble sur les essences :

1° Dans le dictionnaire de Wurtz, deuxième supplément, vingt-septième fascicule, non daté, mais paru dans le courant de 1896, article *essences*, par MM. Haller et Held pour la partie chimique, par M. L. Naudin pour la partie industrielle. C'est ce document que nous prenons comme point de départ de la présente étude en le rectifiant ou le complétant au moyen des publications postérieures.

2° En langue allemande : « die Terpene » von Dr Fr. Heusler (Vieweg et fils à Brunswick, 1896).

3° L'examen chimique et l'estimation des huiles essentielles, par MM. Dupont et Charabot. *Agenda du chimiste* pour 1897.

4° Revue des progrès accomplis dans l'industrie des essences et des parfums, par M. A. Haller. *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.* Nos de janvier et mars 1897.

5° L'industrie des parfums. Conférences faites à l'Association Française pour l'avancement des Sciences, par M. Jacques Passy. *Revue Scientifique*, nos des 8 et 15 mai 1897.

6° Bericht von Schimmel et Co in Leipzig. Périodique paraissant deux fois par an, en allemand, en anglais et, depuis octobre 1896, également en langue française sous le nom de *Bulletin semestriel de Schimmel et Cie* (Fritzsche frères).

Indépendamment de ces revues d'ensemble, les périodiques scientifiques sont pleins de mémoires se rapportant à l'étude des huiles essentielles et à la série des terpènes à laquelle beaucoup d'entre elles se rattachent. Ces questions, pendant assez longtemps négligées et — il faut le dire — peu abordables avant que les travaux sur la série aromatique aient fixé nos idées sur le mécanisme des réactions de la chimie organique, apparaissent aujourd'hui au premier plan. Nous avons la satisfaction de constater qu'il se fait en France de louables efforts pour prendre part à ce mouvement. Il ne manque pas à l'heure actuelle, dans nos laboratoires, de chimistes nourris aux théories trop longtemps proscrites de notre enseignement officiel, et qui seules cependant peuvent guider les recherches sur ce terrain à peine défriché ; la part de contribution de nos jeunes savants au progrès dans ces voies nouvelles y prend plus d'importance depuis quelque temps. Il est à souhaiter que ces efforts soient secondés par ceux-là même qui pourraient en tirer le plus de profit : par les producteurs et grands négociants en essences.

Liste des principales Huiles volatiles

Nous reproduisons ci-après, avec l'autorisation gracieuse de la maison Schimmel et Cie, une table générale des principales essences connues, indiquant les matières premières d'où elles sont extraites, leur rendement, quelques-unes de leurs propriétés physiques et les composants qu'on y a caractérisés jusqu'ici.

La 1re édition de ce tableau remonte à 1893 (Bericht de Schimmel et Cie d'octobre 1893). Il a été reproduit sans changement dans le bulletin semestriel publié en octobre-novembre 1896, en langue française. La reproduction que nous en donnons est augmentée d'une cinquantaine de numéros, rectifiée et complétée pour un grand nombre d'essences d'après le dernier « Bericht » en langue allemande (avril 1897). Les constituants dont la présence est encore douteuse sont suivis d'un signe interrogatif.

Nom de l'essence e parties de la plante dont on l'extrait	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $c = 100^{mm}$	Constituants et observations
1. Absinthe herbe	*Artemisia absinthium* L. Composées	0,2 à 0,3	0,925 à 0,955		Thuyone
2. Achillée (1) Sommités fleuries	*Achillea coronopifolia* Composées		0,924		Huile bleue à odeur de Tanaisie
3. Acore racine allemande fraiche » » sèche » japonaise » herbe fraiche	*Acórus calamus* L. Aroidées	0,8 1,5 à 3,5 5. 0,2	0,96 à 0,97 0,96 à 0,97 0,985 à 1,0 0 964	+ 20 à + 31 + 13 à + 21 + 20°,44	
4. Ail plante entière fraiche	*Allium sativum* L. Liliacées	0,05 à 0,09	1,046 à 1,057	inactive	$C^6H^{12}S^2$ $C^6A^{10}S^2$ $C^6H^{10}S^3$ $C^6H^{14}S^4$
5. Ail des ours plante entière fraiche.	*Allium ursinum* L. Liliacées	0,007	1,013		Sulfure et polysulfures de vinyle
6. Ajowan fruits	*Carum ajowan* (Bentham) Ombellifères	3 à 4	0,90 à 0,93	faiblement dextrogyre	Thymol cymène
7. Amandes amères fruits	*Amygdalas communis* L. Var. *amara* *Prunus armenica* L. *Prunus persica* L. Rosacées	0,5 à 0,7 0,6 à 1,0	1,045 à 1,074	inactive	Aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique
8. Ambrette semences	*Abelmoschus moschatus* (Mœnch) Malvacées	0,1 à 0,25	0,900 à 0,905 à 25° C	0 à + 1°	Acide palmitique (?) solide à la température ordinaire
9. Ambrosia Sommités fleuries fraîches	*Ambrosia artemisifolia* L. Composites	0,07	0,870	— 26°	Colorée en vert foncé
10. Ammoniaque (gomme-résine)	*Dorema ammoniacum* (Don.) Ombellifères	0,25	0,891		Bout entre 250 et 290°
11. Andropogon herbe sèche	*Andropogon laniger* (Desf.) Graminées	1,0	0,915 à 0,919	— 4° à + 34°,38'	Phellandrène. Bout entre 170 et 250°
12. Andropogon (2) herbe	*Andropogon odoratus* (Lisboa) Graminées	0,36	0,945 à 0,95	— 22° à — 23°	Odeur rappelant celle d'aiguilles de pin
13 Aneth fruits romains » russes » allemands	*Anetlsum graveoleus* L. Ombellifères	3 à 4 4 3 à 4	0,8?5 à 0,915	+ 70 à + 80°	Limonène, Carvone, paraffines

14. Aneth Indes orientales	*Anethum Sowa* D. C. Ombellifères	2 à 3	0,97	+ 40°	Limonène, Carvone, Apiol d'aneth
15. Angélique plante fraîche	*Angelica officinalis* Hoffm. Ombellifères	0,02	0,869 à 0,886	+ 8 à + 21°	
16. Angélique semences	*Angelica officinalis* Ombellifères	1 à 1,2	0,856 à 0,89	+ 11 à + 12°	Phellandrène, acide méthyléthylacétique, acide oxymyristique
17. Angélique racines fraîches » sèches	*Angelica officinalis* Ombellifères	0,25 à 0,27 0,35 à 1,0	0,857 à 0,87 0,87 à 0,905	+ 25 à + 32° environ + 20°	Phellandrène, acide méthyléthylacétique, acide oxypentadécylique.
18. Angélique du Japon racine sèche	*Angelica refracta* (Fr. Schmidt) Ombellifères	0,1	0,915		Se prend vers 0° en une masse butyreuse; renferme un acide gras fondant à 62-63° C bout entre 170 et 300°
19. Angusture écorces	*Galipea cusparia* St-Hilaire Rutacées	1,5	0,93 à 0,96	— 36°	
20. Anis semences du Chili » d'Italie (Bologne) » » (Les Pouilles) » de Macédonie » de Moravie » du Mexique » de la Prusse » de Russie » d'Espagne » de Syrie » de Thuringe	*Pimpinella anisum* L. Ombellifères	1,9 à 2,6 3,5 2,7 à 3 2,2 2,4 à 3,2 1,9 à 2,1 2,4 2,4 à 3,2 3,0 1,5 à 6,0 2,4	0,98 a 0,99	faible rotation gauche allant jusqu'à — 1°50′	Anéthol Acétone anisique $C^{10}H^{12}O^2$ (?) Paraméthoxyallylbenzène Point de solidification entre + 15° et + 19°
21. Anis écorces de Madagascar	Inconnu	3,5	0,969	— 0°46′	Anéthol Paraméthoxyallylbenzène
22. Aristoloche	*Aristoloehia serpentaria* L. Composiies	2,0	0,988		Bornéol
23. Aristoloche racine sèche	*Aristolochia serpentaria* L. Aristolochiacées	2	0,988		bornéol
24. Armoise herbe	*Artemisia vulgaris* L. Composées	0 2	0,907		Cinéol
25. Armoise des Alpes herbe sèche	*Artemisia glacialis* R. Composées	0,15 à 0,3	0,969		Contient un acide gras fondant à 61° — l'essence, se concrète vers 0° et bout entre 195 et 310°

(1) *Achillée*. — Voyez aussi Iva et Millefeuille.

(2) Voir également citronnelle, Lemongras, Palmarosa et Vétiver.

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait :	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $e = 100^{mm}$	Constituants et observations
26. **Armoise** sommités fleuries	*Artemisia Barrelieri* (Besser) Composées		0,923		Thuyone
27. **Armoise maritime** boutons de fleurs	*Artemisia maritima* L. Var. Stechmannia Composées	2	0,93 à 0,935		Cinéol, Dipentène
28. **Arnica** (fleurs) fleurs sèches	*Arnica montana* L. Composées	0,04 — 0,07	0,905 à 0,91		Acides laurique et palmitique, Paraffine ; se concrète à froid
29. **Arnica** (racines) racines	*Arnica montana* L. Composées	0,5 à 1,0	0,99 à 1,0	— 1°,58′	Isobutyrate de phlorol, Éther thymohydroquinoneméthylique — Éther phlorolméthylique
30. **Asaret** (ou Cabaret) herbe et racines	*Asarum europeum* L. Aristolochiacées	1,0	1,05 à 1,07		Pinène, Asarone, Méthylengéno
31. **Asarum Canadense** rhizomes	*Asarum canadense* L. Aristolochiacées	2,8 à 3,3	0,93 à 0,96		Asarol $C^{10}H^{17}.OH$
32. **Asa foetida** gomme-résine	*Ferula asa foetida* L. Ombellifères	3,3 à 3,7	0,975 à 0,99	— 9°,15′	Pinène (?), $C^7H^{14}S^2$, $C^{10}H^{20}S^2$, $C^8H^{16}S^2$, $C^{10}H^{18}S^2$, $(C^{10}H^{16}O)^x$
33. **Aspic** herbe fleurie	*Lavanda Spica* (Chaix) Labiées		0,905 à 0,915	En général + 3° allant quelquefois à + 7°	Pinène, Camphène, Cinéol, linalol, camphre, bornéol, terpinéol (?), Geraniol (?)
34. **Avocatier** feuilles sèches	*Persea gratissima* (Gaertn.) Laurinées	0,5	0,960	+ 1°,50′	Estragol
35. **Aunée** racine	*Inula helenium* L. Composées	1 à 2,0	0,930		Alantolactone, acide Alantique et $(C^6H^8O)^x$ solide à la température ordinaire
36. **Badiane** ou Anis étoilé de Chine fruits	*Illicium verum* (Hook) Magnoliacées	— 5 —	0,98 à 0,99	+ 0°,40′ jusqu'à — 2°	Pinène, Phellandrène, Anéthol-Safrol, Estragol (méthoxyallyl, benzène), Ethylhydroquinone Solidification + 14° à + 18°
37. **Basilic** herbe allemande fraîche	*Ocimum basilicum* Labiées	0,02 à 0,04	0,909 à 0,99	— 22° à + 16°	Pinène, Cinéol, Camphre, linalol, estragol
38. **Bay** feuilles sèches	*Pimenta acris* (Wright) Myrtacées	2,3 à 2,5	0,965 à 0,985	Faiblement lévogyre, au maximun — 2°	Myrcène, Phellandrène, Estragol, Citral, Eugénol, Méthyleugénol, Chavicol (allylphéno)

39. **Bergamotte** zeste frais	*Citrus bergamea* (Risso). Rutacées		0,883 à 0,886	+ 9 à + 15°	Limonène, Dipentène, linalol, Acétate de linalyle (environ 38 °/₀)
40. **Bétel** feuilles sèches Bangkok » fraiches Java » » Manille	*Piper betle* L. Piperacées	0,6 à 0,9	1,034 0,958 1,044	» + 2°,53′ »	Bételphénol, Cadinène quelquefois chavicol
41. **Boldo** feuilles sèches	***Peumus Boldus*** (Mol.) Monomiacées	2,0	0,918 à 0,945		Bout entre 175 et 250°
42. **Bouleau** (Wintergreen) écorce	*Betula lenta* Cupulifères	0,6	1,180 à 1,187	inactif	Salicylate de méthyle, Éther $C^{14}H^{24}O^{2}$ — Paraffine
43. **Buccu** feuilles	***Barosma serratifolia*** W. *Barosma betalina* (Bartl.) Rutacées	1,0 2,0	0,943 à 27° 0,944		Diosphénol, Kétone $C^{10}H^{18}O$
44. **Cajeput** feuilles	***Melalenca leucadendron*** L. *Méluleuco minor* (Sm.) Myrtacées		0,92 à 0,93	— 0°,10′ à — 2°	Aldéhydes valérique et benzoïque (?), Pinène (?), cinéol, Terpinéol, acétate de terpényle
45. **Camomille** tiges fleuries allemandes » hongroises » russes	***Matricaria chamomilla*** L. Composées	0,13 à 0,24 0,13 à 0,3 0,15	0,93 à 0,945		Paraffine
46. **Camomille romaine** sommités fleuries	***Anthemis nobilis*** L. Composées	0,8 à 1,0	0,905 à 0,915		Isobutyrate et Angélate d'isobutyle — Angélate et Tiglate d'amyle et d'hexyle, Anthémol
47. **Camphre** feuilles sèches	***Camphora officinalis*** (Nees.) Laurinées	1,85	0,932	+ 4°,52′	Camphre
48. **Camphre** bois et racines	*Camphora officinalis* (Nees.) Laurinées	4			Pinène, Camphène (?), Phellandrène, Cinéol, Dipentène, Camphre, Terpineol (?), Safrol, eugénol, cadinène
49. **Cananga** (Ylang-Ylang) fleurs	*Cananga odorata* (Hook fils et Thoms) Anonacées		0,935 à 0,950	— 20° à — 55°	Pinène, Linalol, Géraniol (éthers acétique et benzoïque), Cadinène, Éther paracrésolméthylique
50. **Cannelle blanche** écorces	*Canella alba* (Murray) Clusiacées	0,75 à 1,0	0,92 à 0,935	+ 1°,8′	Pinène, Cinéol, Eugénol, Caryophillène

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait :	Nom botanique et famille	Rendement $^0/_0$	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $e = 100^{mm}$	Constituants et observations
51. **Cannelle de Ceylan** écorces	*Cinnamomum Zeylanicum* (Breyne) Laurinées	0,5 à 1,0	1,025 à 1,035	Lévogyre jusqu'à — 1°	Phellandrène, Aldéhyde cinnamique, Eugénol
52. **Cannelle de Ceylan** feuilles	*Cinnamomum Zeylanicum* (Breyne) Laurinées	1,8	1,045 à 1,06	Faiblement lévogyre ou dextrogyre	Aldéhyde cinnamique, Eugénol, Safrol
53. **Canelle de Chine** essence commerciale feuilles et rameaux	*Cinnamomum Cassia* (Bl.) Laurinées		1,055 à 1,065	Faiblement lévogyre ou dextrogyre	Aldéhyde cinnamique (75 à 90 $^0/_0$) acétate de cinnamyle, Aldéhyde, β-méthyléther coumarique
54. **Cannelle de Chine**	*Cinnamomum Cassia* (Bl.) Laurinées				Teneur en aldéhyde cinnamique :
feuilles		0,54	1,056		93 $^0/_0$ (Distillés par Schimmel et Cie)
boutons de fleurs		1,9	1,031		80,4
tiges des fleurs		1,7	1,046		92
écorce		1,2	1,041		89
rameaux		0,2	1,045		90
55. **Cardamome** (Ceylan) fruits	*Eletteria cardamomum* (White) Zingiberacées	4,0 à 6,0	0,895 à 0,91	+ 12 à + 13°	Terpinène, Dipentène, Terpinéol
56. **Cardamome Korarima** fruits	*Amomum Korarima* (Pereira) Zingiberacées	2,1			
57. **Cardamome** Madras et Malabar fruits	*Eletteria cardamomum* (White) Zingiberacées	4 à 8			
58. **Carline** racine sèche	*Carlina acaulis* L. Composées	1,5 à 2,0	1,033 à 1.036		
59. **Carotte** fruits	*Daucus carota* L. Ombellifères	0,8 à 1,6	0,87 à 0,93	— 13° à — 37°	Pinène, Terpinéol (?)
60. **Carvi**	*Carum Carvi* L. Ombellifères		0,905 à 0,915	+ 70° + à 85°	Limonène, Carvone
semences de Bavière (sauvages)		6,5 à 7			
» allemande (cultivées)		3,5 à 5			
» de Finlande		5 à 6			
» de Galicie		4,5			
» de la Hesse (sauv.)		6 à 7			
» hollandaises (cultiv.)		4 à 6,5			
» de Moravie		4			
» de Norvège (sauv.)		5 à 6,5			
» de la Frise orientale		5,5 à 6			
» de la Prusse orientale		5 à 5.5			
» de Russie (sauv.)		3,2 à 3,6			
» de Suède		4 à 6,5			
» de la Styrie		6			
» du Tyrol (sauvages)		6,5			
» du Wurttemberg		5,5 à 6			

61. **Casca pretiosia** écorce	*Mespilodaphne pretiosa* (Nees et Mart). Myrtacées	1,16	1,118		
62. **Cascarille** écorce	*Croton eluteria* (Benn.) Euphorbiacées	1,5 à 3,0	0,89 à 0,93	+ 5°	
63. **Cataire** herbe	*Nepeta cataria* L. Labiées		1,041		
64. **Cèdre** (feuilles de) feuilles	*Juniperus Virginiana* L. Conifères.	0,2	0,884 à 0,886	+ 59°,5′	
65. **Cèdre** (bois de) bois	*Juniperus Virginiana* L. Conifères	2,5 à 4,5	0,94 à 0,96	— 30° à — 40°	Cedrène, Camphre de cèdre
66. **Cèdre** (bois de) (Corinthe) bois	Inconnu	2,3	0,906	— 17°,23′	
67. **Cèdre** (bois de) (Cuba) bois	Inconnu	1,75	0,923	+ 18°,6′	Cadinène
68. **Cèdre** (bois de) (La Plata) bois	Inconnu	0,59	0,928	inactif	Couleur bleue claire
69. **Cèdre** (bois de) (Punta Arenas) bois	Inconnu	3,0	0,915	— 5°,53′	Cadinène
70. **Cèdrelat** (Brésil) bois	*Cedrela odorata* L. Méliacées	0,5	0,934	— 0°,22′	Couleur bleue claire
71. **Cédrat** zestes	*Citrus médica* L. (Risso) Rutacées		0,871	+ 67°8′	Citral
72. **Céleri** herbe fraîche semences	*Apium graveolens* L. Ombellifères	0,1 2,5 à 3,0	0,848 à 0,850 0,87 à 0,895	+ 48 à + 52° + 67 à + 79°	Limonène
73. **Cerisier sauvage** écorce	*Prunus virginiana* L. Rosacées	0,2	1,045 à 1,05		Aldéhyde benzoïque Acide cyanhydrique
74. **Champaca** fleurs	*Michelia Champaca* Magnoliacées		0,907 à 0,94	— 12°,18′ à — 55°	
75. **Chanvre** plante sèche	*Cannabis sativa* L. Urticinées	0,1	0,932		
76. **Chenopodium** herbe sèche	*Chenopodium ambrosioides* L. Chenopodiacées	0,25	0,901		Possède une odeur de triméthylamine

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait:	Nom botanique et famille	Rendement °/₀	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $e = 100^{mm}$	Constituants et observations
77. **Chenopodium anthelmintique** semences de Baltimore	*Chenopodium ambrosioides* L. Var. *Anthelminticum* (Gray) Chenopodiacées	1,0	0,90 à 0,975	— 5 à — 18°	
78. **Cirier de la Louisianne** feuilles	*Myrica cerifera* L. Myricacées	0,02	0,886	— 5°,5′	
79. **Cistus** gomme résine	*Cistus creticus* L. Cistacées	0,9	1,011		Il se sépare à la longue un composé cristallisé
80. **Citron** zeste frais	*Citrus limonum* (Risso) Rutacées		0,858 à 0,861	+ 59 à + 67°	Pinène, Limonène, Citral
81. **Citronnelle** herbe	*Andropogon nardus* Graminées		0,89 à 0,91	Lévogyre jusqu'à — 14°	Camphène, Dipentène, Méthylhepténone, Citronnellal, Bornéol, Géraniol
82. **Citrus** zeste frais	*Citrus decumana* L. Rutacées		0,860	+ 94°,30′	
83. **Cochléaria** plante entière fleurie fraiche	*Cochleria officinalis* L. Crucifères	0,008	0,954		Sénevol isobutylique
84. **Comptonia** feuilles	*Comptonia asplenifolia* (Banks) Myricacées	0,08	0,926		
85. **Copahu** baume	*Copaifera species* Césalpinées	40 à 80	0,90 à 0,91	— 7° à — 20°	Caryophyllène
86. **Coriandre** semences françaises » hollandaises » italiennes » de Moravie » du Maroc » des Indes Orientales » de Russie	*Coriandrum sativum* L. Ombellifères	 0,4 0,6 0,5 0,8 0,2 à 0,3 0,15 à 0,2 0,8 à 1,0	0,87 0,88	+ 8 à + 13°	Pinène, Linalol
87. **Costus speciosus** racine sèche	*Aplotaxis Lappa* (Decaisne) Composées	0,8 à 1,0	0,982 à 0,987	+ 15° à + 16°	
88. **Cubèbe** semences	*Piper cubeba* L. Piperacées	10 à 18	0,91 à 0,93	— 30 à — 40°	Dépentène, Cadinène, Camphre de cubèbe
89. **Culilaban** écorce	*Cinnamomum culilavan* (Nees.) Laurinées	3,5 à 4	1,051		Eugénol, Méthyleugénol

90. **Cumin** fruits maltais » marocains » indiens » syriaques	*Cuminum cyminum* L. Ombellifères	3,5 3 3 à 3,5 2,5 à 4	0,89 à 0,93	+ 4 à + 6°	Cymène, Aldéhyde cuminique
91. **Cunila** herbe sèche	*Cunila mariana* L. Ombellifères	0,7	0,915		Thymol (?)
92. **Curcuma** rhizomes	*Curcuma longa* L. Labiées	5,2 à 5,4	0,94		Phellandrène
93. **Cyprès** feuilles	*Cupressus sempervirens* L. Conifères	0,6 à 1,2	0,882 à 0,887	+ 4 à + 6°	Pinène
94. **Damiana** feuilles sèches	*Turnera species* Turneracées	0,9 à 1,0	0,94 à 0,99	— 23°,50′	
95. **Dilam** feuilles sèches	*Pogostemon comosus* (Miq.) Labiées	0,9	0,962		Bout entre 250 et 300°
96. **Elemi** résine	*Canarium species* (?) Burséracées	15 à 30	0,87 à 0,91	+ 45°	Phellandrène, Dipentène
97. **Encens** (Oliban) résine	*Boswellia species* Burséracées	3 à 8	0,875 à 0,885	— 11°,35′	Pinène, Phellandrène, Dipentène
98. **Erigeron** plante fleurie fraîche	*Erigeron canadensis* L. Composées	0,3	0,855 à 0,89	+ 52°	Limonène, Terpinéol
99. **Estragon** herbe fraîche » sèche	*Artemisia dracunculus* L. Ombellifères	0,1 à 0,4 0,25 à 0,8	0,89 à 0,96	+ 2° à + 9°	Estragol (méthylchavicol, Méthoxyallylbenzène)
100. **Eucalyptus** feuilles	*Bakhousia citriodora* (F. v. M.) Myrtacées	4,1	0,900		Citral
101. **Eucalyptus** feuilles fraîches	*Eucalyptus amygdalina* (Labill.) Myrtacées	3,3	0,855 à 0,89	— 27 à — 71°	Phellandrène, Cinéol
102. **Eucalyptus** feuilles fraîches	*Eucalyptus Baileyana* (F. v. M.) Myrtacées	0,9	0,89 à 0,94		Cinéol
103. **Eucalyptus** feuilles	*E. citriodora* (Hook). *E. maculata*, Var. *citriodora* (Hérit). Myrtacées	1 à 4	0,87 à 0,905	inactive ou dextrogyre jusqu'à — 2°	Citronellal, Géraniol (?)
104. **Eucalyptus** feuilles fraîches » sèches	*E. dealbata. E. viminalis* (Labill.) Myrtacées	2,7	0,885 à 0,946		Citronnellal

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait :	Nom botanique et famille	Rendement °/°	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $e = 100^{mm}$	Constituants et observations
105. **Eucalyptus** feuilles	*E. Dumosa* Myrtacées		0,88 à 0,915	+ 0°,6' à + 7,°	Cinéol
106. **Eucalyptus** feuilles fraiches / » sèches	*E. globulus* (Labill.) Myrtacées	0,8 à 1,6 jusqu'à 3,0	0,91 à 0,93	+ 1° à + 20°	Pinène, Cinéol, Aldéhyde valérique, butyrique, caproïque, Alcools éthylique et amylique
107. **Eucalyptus** feuilles	*E. haemastona* (Smith) Myrtacées	1,8 à 1,9	0,88 à 0,89		Cymène, menthone (?) Aldéhyde cuminique
108. **Eucalyptus** feuilles	*E. maculata* (Hook) Myrtacées		0,900		Citronnellal
109. **Eucalyptus** feuilles fraiches	*E. microcorys* (F. v. M.) Myrtacées	1 à 2	0,896 à 0,935		Cinéol Bout entre 160 et 200°
110. **Eucalyptus** feuilles fraiches	*E. odorata* (Behr.) Myrtacées	1,4	0,90 à 0,925		Cinéol, Aldéhyde cuminique
111. **Eucalyptus** feuilles fraiches	*E. oleosa* (F. v. M.) Myrtacées	1,25	0,905 à 0,93	— 5 à + 5°	Cinéol, Aldéhyde cuminique
112. **Eucalyptus** feuilles	*E. Risdonia* Myrtacées		0,91 à 0,92	— 4 à — 5°	Phellandrène, Cinéol
113. **Eucalyptus** feuilles fraiches	*E. Rostrata* (Schlecht) Myrtacées	0,09	0,915 à 0,93	+ 0°,5' à + 13°	Aldéhyde valérique, Cinéol
114. **Eucalyptus** feuilles	*E. staigeriana* (F. v. M.) Myrtacées	2,75 à 3,7	0,88 à 0,905		Citral (?)
115. **Eugénia Cheken** feuilles	*Myrtus cheken* (Spreng.) Myrtacées	1,0	0,879	environ + 20°	Pinène, Cinéol
116. **Fenouil**	*Foeniculum* vulg. et variétés Ombellifères				Pinène, Phellandrène, Dipentène, Limonène, Fenone, anéthol R. ces constituants ne se rencontrent pas tous à la fois dans chaque essence de fenouil. Le phellandrène par exemple, manque dans quelques-unes; la fenone ou l'anéthol dans d'autres
semences françaises amères		4,3	0,91 à 0,955	+ 22 à + 48°	
» » douces		2,5	0,976	+ 7°,50'	
» de Galicie		4,5 à 6	0,964 à 0,975	+ 12° à + 16°	
» du Japon		2,7	0,975 à 0,976	10 à + 16°	
» d'Alep		0,75	0,987	»	
» de Macédoine		3,4 à 3,8	0,97 à 0,975	+ 6 à + 12°	
» de Moravie		4	0,965 à 0,975	+ 12 à + 13°	
» de Milan		4,2	0,957	»	
» des Indes		1,2	0,973	»	
» de Roumanie		4,6	0,965 à 0,975	+ 14 à + 16°	
» de Saxe		4,4 à 5,5	0,965 à 0,975	+ 16 à + 18°	
» d'Espagne		»	0,920	»	
» de Syrie (Damas)		1,6	0,972	»	

117. **Fenouil d'eau** semences	*Oenanthe phellandrium* (Lk.) Ombellifères	1,1 à 1,6	0,860 à 0,890		Phellandrène
118. **Fenouil silicien** fruits	*Foeniculum piperitum* (D. C.) Ombellifères	2,9	0,951		
119. **Galanga** racine sèche	*Alpinia galanga* (Sw.) Zingiberacées	0,5 à 1,5	0,915 à 0,925	— 1° à — 4°	Cinéol
120. **Galbanum** gomme-résine	*Peucedanum galbaniflum* (Baill.) et sans doute d'autres espèces. Ombellifères	14 à 22	0,91 à 0,94	— 5° à + 20°	Pinène, Cadinène
121. **Gaultheria** feuilles	*G. procumbens* L. Éricacées	0,75	1,777	— 0°,25′	Salicylate de méthyle, Alcool $C^8H^{16}O$, Paraffine $C^{30}H^{62}$ (?)
122. **Gayac** (1) bois	Inconnu	5 à 6	0,968 à 30°	— 6°31 (à 30° C)	Alcool guayacique solide à la température ordinaire
123. **Genièvre** fruits bavarois » italiens » de Prusse Occidentale » de Pologne » de Thuringe » de Hongrie	*Juniperus communis* L. Conifères	1 à 1,2 1 à 1,5 0,6 0,9 0,7 0,8 à 1	0,865 à 0,885	Inactif ou lévogyre jusqu'à — 18°	Pinène, Cadinène, Camphre de genièvre
124. **Genièvre de Smyrne** fruits	*Juniperus phœnicea* L. Conifères	1	0,859	— 4°,55′	
125. **Géranium** herbe fraîche Algérie » Allemagne » France » Réunion » de l'Inde (2)	*Pelargonium species* Géraniacées	— 0,18 — —	0,892 à 0,90 0,906 0,897 à 0,905 0,889 à 0,893	— 6°,30′ à — 10° — 16° — 7°,30′ à — 9°,30′ — 8 à — 11°	Teneur en éther calculée en tiglate de géranyle 19 à 29 % — 25 à 28 % 27 à 33 % Citronnellol, Géraniol et leurs éthers tigliques
126. **Gingembre** racine	*Zingiber offcin.* (Roscoë) (Roxb.) Zingiberacées	2 à 3,0	0,875 à 0,885	— 26° à — 44°	Camphène, Phellandrène
127. **Girofle** clous	*Eugenia caryophyllata* (Thunb.) Myrtacées	15 à 18	1,045 à 1,070	maximum — 1°,10′	Alcool méthylique, Furfurol, Eugénol, Cariophyllène
128. **Girofle** tiges	*Eugenia caryophyllata* (Thunb.) Myrtacées	5,5 à 6	1,040 à 1,065	maximum — 1°,20′	Mêmes constituants que la précédente
129. **Gundermann**	*Glechoma hederacea* L. Labiées	0,03	0,925		

(1) Souvent dénommé à tort : *Essence de bois de Champaca.*

(2) Voir *Palmarosa*

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait :	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $e = 100^{mm}$	Constituants et observations
130. **Gurjum** baume	*Dipterocarpus species* Diptérocarpées	jusqu'à 70	0,92 à 0,93	— 35° à — 106°	
131. **Hedychium** fleurs	***Hedychium coronarium* L.** Zingiberacées		0,869	— 0°,28′	
132. **Helichrysum** sommités fleuries	***Helichrysum Stoechas* (D. C.)** Composées		0,873		Bout entre 155 et 260°, Pinène (?)
133. **Heracleum** semences	*Heracleum sphondilium* L. Ombellifères	1 à 3	0,80 à 0,88	+ 0°,15′	Butyrate d'éthyle, Acétates d'hexyle et d'octyle, Caproate d'octyle
134. **Houblon** fleurs	*Humulus lupulus* L. Urticinées	0,3 à 0,1	0,855 à 0,88	maximum + 0°,40′	Humulène, Terpènes oléfiniques (?)
135. **Houblon d'Espagne** plante sèche	*Origanum hirtum* (Lk.) Labiées	2 à 3	0,94 à 0,98	inactive ou faiblement lévogyre	Cymène, Carvacrol (de 60 à 85 %)
136. **Houblon de Smyrne** plante	*Origanum smyrneum* L. Labiées		0,915 à 0,945	— 3 à — 13°	Cymène, Linalol, Carvacrol 30 à 60 %)
137. **Hysope** herbe	*Hyssopus officinalis* L. Labiées	0,3 à 0,9	0,925 à 0,94	— 0°,19′ à — 0°,23′	
138. **Impératoire** racine sèche	*Imperatoria osthrutium* (L.) Ombellifères	0,9	0,877		Bout entre 170 et 190°
139. **Indigofera** herbe fraiche	*Indigofera galegoides* Papillionacées	0,2	1,046		Alcool méthylique, Alcool éthylique (?) Aldéhyde benzoïque, Acide cyanhydrique
140. **Iris** racine sèche	*Iris germanica* (L.) *Iris pallida* (Lk.) *Iris florentina* (L.) Iridacées	0,1 à 0,2			Irone, Aldéhyde oléïque, Acides myristiques et oléïques et leurs éthers méthyliques
141. **Iva** sommités fleuries sèches	***Achillea moschata* (L.)** Composées		0,932		Cinéol, huile de couleur bleue
142. **Jaborandi** feuilles sèches	*Pilocarpus pennatifolius* (Lem.) Rutacées	0,4	0.875		Dipentène (?)
143. **Kaempferia** racines	***Kaempferia rotunda* (L.)** Composées	0,2	0,945	+ 13°,4′	Cinéol

144. **Kuro moji** feuilles et jeunes pousses	*Lindera sericea* (Bl.) Laurinées		0,89 à 0,915	0°,4'	Limonène, Dipentène, Terpinéol, Carvone
145. **Ladanum** gomme résine	*Cistus creticus* (L.)	0,9	1,011		Fournit à à la longue un dépôt cristallisé
146. **Lantana** herbe	*Lantana camara* (L.) Verbenacées		0,952	— 0°,24	
147. **Laurier** baies	*Laurus nobilis* (L.) Laurinées	0,8	0,925		Pinène, Cinéol
148. **Laurier** feuilles	*Laurus nobilis* (L.) Laurinées	1 à 2,5	0,92 à 0,93	— 15° à — 18°	Pinène, Cinéol
149. **Laurier de Californie** feuilles	*Oreodaphne californioa* (Nees) Laurinées		0,947		Cinéol
150. **Laurier cerise** feuilles fraiches	*Prunus laurocerasus* (L.) Amygdalinées	0,5	1,054 à 1,066	inactive	Aldéhyde benzoïque, Acide cyanhydrique, Alcool benzylique (?)
151. **Lavande** sommités fleuries essence française	*Lavandula vera* (D. C.) Labiées		0,885 à 0,895	— 3° à — 9°	Traces de Pinène et de Cinéol. Linalol et acétate de linalyle (30 à 45 °/₀), Géraniol (?) Sesquiterpène (?)
» anglaise			0,885 à 0,90	— 7° à — 10°	Beaucoup de Cinéol, Limonène Acétate de linalyle (7 à 10 °/₀), Sesquiterpène
152. **Lavande** fleurs	*Lavandula stoechas* (L.) Labiées		0,942		Cinéol Bout de 170 à 200°
153. **Lavande** fleurs	*Lavandula dentata* (L.) Labiées		0,936		Cinéol Bout de 180 à 245°
154. **Lédon** feuilles sommités fleuries	*Ledum palustre* (L.) Ericacées	0,3 à 0,4 1,2	0,932 0,963		Camphre de Lédon Bout entre 180 et 250°
155. **Lemongrass** herbe	*Andropogon citratus* (D. C.) Graminées		0,895 à 0,905	+ 1° à — 3°	Méthylhepténone, Citral Géraniol.
156. **Limette des Indes** zeste frais	*Citrus medica* Var. *Acida* (Brandis.) Rutacées		0,880 à 0,885	+ 35° à + 40°	Limonène, Citral
157. **Limette Italienne** zeste frais	*Citrus limetta* (Risso.) Rutacées		0,872	+ 58°,15'	Limonène, Linalol, Acétate de linalyle (26 °/₀)

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait:	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $e = 100^{mm}$	Constituants et observations
158. **Linaloë** (Guyane) bois	*Bursera species* Burseracées	1	0,87 à 0,88	— 15° à — 16°	Méthylhepténone, Linalol, Géraniol
159. **Linaloë** (Mexique) bois	*Bursera species* Burseracées	7 à 9	0,875 à 0,895	— 5° à — 12°	Mêmes constituants que le précédent
160. **Livèche** plante fraiche	*Levisticum off.* K Ombellifères	0,1 à 0,2	0,92 à 0,945	+ 35° à + 45°	
161. **Livèche** semences	*Levisticum off.* K Ombellifères	1 à 2	0,935		
162. **Livèche** racines	*Levisticum off.* K Onbellifères	0,3 à 1	1,0 à 1,04	+ 3° à + 5°	Terpinéol
163. **Lycopus** herbe sèche	*Lycopus virginicus* (Michaux) Labiées	0,075	0,924		
164. **Macis** tunique du fruit	*Myristica fragans* (Houtt.) Myristacées	4 à 15	0,91 à 0,93	+ 10°	Pinène, Myristicine
165. **Mandarine** zestes frais	*Citrus madurensis* (Loureiro) Rutacées		0,854 à 0,858	+ 65° à + 75°	Limonène, Citral
166. **Marjolaine** herbe fraiche » sèche	*Origanum majorana* L. Labiées	0,3 à 0,4 0,7 à 0,9	0,89 à 0,91	+ 15° à + 18°	
167. **Massoy** écorce	*Massoia aromatica* (Beccari) Laurinées	6,5 à 8	1,04 à 1,06		Eugénol, Safrol, Dipentène, Pinène, Limonène
168. **Mastic** résine	*Pistacia lentiscus* L. Anacardiacées	0,9 à 2,5	0,855 à 0,87	+ 22° à + 27°	
169. **Matico** feuilles sèches fleurs et feuilles	*Piper angustifolium* (Ruiz et Pavon) Pipéracées	1 à 3,5 3,5 à 5,5	0,93 à 1,07 1,132	+ 5°,34′	Camphre de matico
170. **Melaleuca** feuilles » »	*Melaleuca acuminata* F. v. M. » *leucadendron* Var. *lancifolia* *Melaleuca uncinata* (Rob. Brown) Myrtacées		0,892 0,955 0,925	— 15°,20′ — 3°,38′ + 1°,40′	Cinéol, Dipentène
171. **Mélisse** plante fraiche	*Melissa off.* L. Labiées	0,015 à 0.1	0,89 à 0,925	+ 0°,30′ à — 6°,30′	Citral, Citronnellal (?)

172. **Menthe aquatique** herbe sèche	*Mentha aquatica* L. Labiées	0,34	0,880	— 2°,14′	
173. **Menthe** herbe sèche	*Mentha arvensis* L. Labiées	0,22	0,857	— 2°,44′	
174. **Menthe du Cauada** herbe sèche	*Mentha canadensis* L. Labiées	1,23	0,943		
175. **Menthe poivrée** plante d'Amérique	*Mentha piperita* L. Labiées		0,91 à 0,92	— 25° à 33°	Aldéhyde acétique et isovalérique, Sulfure de méthyle, Alcool amylique, acide isovalérique, Pinène, Phellandrène, Cinéol, Limonène, Menthone, Menthol, Acétate et isovalérate de menthol, Cadinène, Lactone $C^{10}H^{16}O^2$
» d'Allemagne fraîche		0,1 à 0,25	0,90 à 0.915	— 25 à — 32°	On n'a caractérisé jusqu'ici que le menthol, ses éthers et le menthone ; mais il est probable que ces essences contiennent aussi la plupart des constituants qu'on a trouvés dans l'essence américaine.
» » sèche		0,5 à 1,5	0,905 à 0,915		
» anglaise			0,900 à 0,910	— 22 à — 31°	
» française			0,90 à 0,92	— 8 à — 30°	
» italienne			0,91 à 0,925	— 13 à — 18°	
» norvégienne			0,908	— 23 à — 24°	
» russe			0,900 à 0,905	— 21°	Pinène (?), Menthène (?), Limonène, menthol, menthone
176. **Menthe poivrée japonaise** herbe	*Mentha arvensis* L. Var. *Piperascens* (Holmes) Labiées		0,895 à 0,905	— 26° à — 42°	Menthol, ses éthers, Menthone
177. **Menthe pouliot** herbe	*Mentha pulegium* L. Labiées		0,93 à 0,96	+ 17 à + 23°	Poulione
178. **Menthe verte** herbe fraîche	*Mentha viridis* L. Labiées	0,3	0,92 à 0,98	jusqu'à — 43°	Carvone
179. **Meum athamanticum** racines sèches	*Meum athamanthicum* (Jacq.)	0,67	1,005		Bout de 170° à 300°
180. **Millefeuilles**	*Achillea millefolium* L. Composées	0,07 à 0,13	0,905 à 0,925		Cinéol
181. **Michelia** (1) fleurs	*Michelia longifolia* (Bl.) Magnoliacées		0,883	— 12°,50	
182. **Monarde** plante entière	*Monarda punctata* (L) Labiées	3,3	0,93 à 0,94	faiblement dextrogyre	Cymène, Thymol

(1) Voir aussi *Champaca*

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait :	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $l = 100^{mm}$	Constituants et observations
183. **Moutarde** semences	*Brassica nigra* (K.) *Brassica juncea* (Hook. et Thoms.) Crucifères	0,4 à 0,8	1,015 à 1,030	inactive	Sénevol allylique, Cyanate d'allyle, Sulfure de carbone
184. **Muscade** fruits	*Myristica fragans* (Houtt.) Myristicacées	8 à 15	0,865 à 0,920	+ 14° à + 30°	Pinène, Myristicine
185. **Myrrhe** résine	*Commiphora abyssinica* (Engl.) et autres Burséracées	2,5 à 8,5	0,985 à 1,01	jusqu'à — 76°	
186. **Myrte** (1) feuilles	*Myrtus communis* (L.) Myrtacées		0 985 à 0,915	+ 10° à + 25°	Pinène, Dipentène, Cinéol
187. **Nard celtique** racine	*Valeriana celtica* (L.) Valérianées	1,5 à 1,75	0.967		
188. **Nigelle** semences	*Nigella damascena* (L.) Renonculacées	0,5	0,906		Damascénine
189. **Nigelle cultivée** semences	*Nigella sativa* (L.) Renonculacées	0,46	0,875	+ 1°,26'	
190. **Néroli** fleurs d'oranges douces fraîches	*Citrus aurantium* (Risso.) Rutacées	0,1	0 87 à 0,89	+ 16° à + 29°	
191. **Néroli** fleurs d'oranges amères fraîches	*Citrus bigaradia* (Risso.) Rutacées	0,1	0,87 à 0,885	jusqu'à + 10°	Limonène, Linalol, Acétate de lynalyle, Géraniol, Paraffine
192. **Oignon** plante entière fraîche	*Allium cepa* (L.) Lilliacées	0,004	1,040	— 5°	$C^6H^{12}S^2$
193. **Opoponax** résine	*Balsamodendron Kafal* (Kunth.) Burseracées	6 à 10	0,86 à 0,91	— 10° à + 13°	
194. **Oranges douces** zeste frais	*Citrus aurantium* (Risso.) Rutacées		0,848 à 0.852	+ 92° à + 98°	Limonène, Citral
195. **Oranges amères** zeste frais	*Citrus bigaradia* (Risso.) Rutacées		0,848 à 0,852	+ 92° à + 98°	Limonène
196. **Origan** (2) herbe sèche	*Origanum vulgare* (L.) Labiées	0,24	0,893		

197. **Palmarosa** herbe	*Andropogon schœnanthus* (L.) Graminées		0,888 à 0,896	— 1°,40′ à + 1°,45′	Méthylheptènone, Dipentène, Acétate et caproate de géranyle, géraniol
198. **Paracoto** écorces	inconnu	1,5	1,018	+ 5°,40′	Méthyleugénol, Cadinène
199. **Panais** semences	*Pastinaca sativa* (L.) Ombellifères	1,5 à 2,5	0,87 à 0,89	— 0°,15′ à — 0°,30′	Alcool éthylique, Propionate et butyrate d'octyle
200. **Patchouli** feuilles sèches	*Pogostemon patchouli* (Pellet) Labiées	1,5 à 4,0	0,975 à 0,995	— 50° à — 65°	Cadinène, Alcool de patchouli
201. **Persil** plante fraîche	*Petroselinum sativum* (Hoffm.) Ombellifères	0,02 à 0,08	0,923 à 0,924	+ 0°,16′ à + 3°,10′	
202. **Persil** semences	*Petroselinum sativum* (Hoffm.) Ombellifères	2 à 6	1,05 à 1,10	— 7°,20′	Pinène, Apiol
203. **Persil** racines fraîches	*Petroselinum sativum* (Hoffm.) Ombellifères	0,54	1,012	+ 1°,24′	
204. **Petit-grain** feuilles et fruits verts.	*Citrus bigaradia* (Risso) Rutacées		0,887 à 0,900	— 1°,20′ à + 3°,43′	Limonène, Linalol, Acétate de lynalyle, Sesquiterpène
205. **Peucedanum** fruits	*Peucedanum grande* (C. B. Clarke) Ombellifères		0,900	+ 36°	
206. **Peucedanum** racine sèche	*Peucedanum officinale* (L.) Ombellifères	0,2	0,902	+ 29°,4′	
207. **Peuplier** (bourgeons de) Bourgeons	*Populus nigra* (L.) Salicinées	0,3 à 0,5	0,90 à 0,905		
208. **Piment** fruits	*Pimenta officinalis* (Berg.) Myrtacées	3,5 (?)	1,04 à 1,055	jusqu'à — 4°	Eugénol, Sesquiterpène
209. **Pimprenelle** racine sèche	*Pimpinella saxifraga* L. Ombellifères	0,025	0,959		Bout entre 240 et 310°
210. **Pin** (Pumilio) aiguilles et jeunes pousses	*Pinus pumilio* (Haenke) Abiétinées-conifères	0,2 à 0,8	0,865 à 0,870	— 4°,30 à — 9°	Pinène, Phellandrène, Sylvestrène, Acétate de bornyle (4 à 7 %), Sesquiterpène
211. **Pin silvestre** aiguilles Allemagne » Suède » Ecosse	*Pinus sylvestris* Conifères	0,45 à 0,55 — 0,13 à 0,5	0,884 à 0,886 0,872 0,885 à 0,889	+ 7 à + 10° + 10°,40′ — 7°,45′ à — 19°	Pinène, Sylvestrène, Dipentène (?) Acétate de bornyle, Cadinène

(1) Voir également *Eugénia Cheken*

(2) Voir aussi ··· *lon d'Espagne et Houblon de Smyrne*

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait:	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $l = 100^{mm}$	Constituants et observations
212. **Pin vulgaire** (1) aiguilles	*Picea vulgaris* (Lk.) Conifères	0,15	0,888	+ 21°,40′	Pinène, Phellandrène, Dipentène Acétate de bornyle, Cadinène
213. **Poivre du Japon** fruits	*Xanthoxyllum piperitum* (D. C.) Pipéracées	3,16	0,973		Citral
214. **Poivre long** fruits	*Piper longum* L. Pipéracées	1,0	0,861		Bout entre 250 et 300°
215. **Poivre noir** fruits	*Piper nigrum* L. Pipéracées	1 à 2,3	0,880 à 0,905	— 5°	Phellandrène
216. **Pycnanthemum** plante sèche	*Pycnanthemum incanum* (Mich.) Labiées	0,98	0,935		
217. **Pyrèthre** plante fleurie fraîche » sèche	*Pyrethrum parthenicum* (Smith) Composées	0,068 0,028	0,905 à 0,96		Camphre (?) Bornéol
218. **Pyrèthre indien**	*Pyrethrum indicum* (Cass.) Composées		0,885		Bout de 165 à 175°
219. **Pouliot américain** feuilles sèches	*Hedeoma pulegoïdes* (Pers.) Labiées	3	0,925 à 0,94	+ 18° à + 22°	Hedeomol $C^{10}H^{18}O$, Poulione
220. **Quipita** (bois de) bois	Inconnu	1,0	0,934	— 34°,31′	
221. **Réséda** fleurs	*Reseda odorata* (L.) Résédacées	0,002			Solide à la température ordinaire
222. **Réséda** racines fraîches	*Reseda odorata* (L.) Résédacées	0,01 à 0,04	1,01 à 1,09	+ 1°,30′	Sénevol phényléthylique
223. **Romarin** feuilles de France » d'Italie	*Rosmarinus officinalis* (L.) Labiées		0,90 à 0,916 0,90 à 0,909	+ 1°,30′ à + 11° + 0°,45′ à + 4°,30′	Pinène, Cinéol, Camphre, Bornéol
224. **Roses** fleurs fraîches Allemandes » » de Bulgarie	*Rosa damascena* (Mill.) Rosacées	0,02	0,845 à 0,855 à 30°C 0,856 à 0,867 à 20°C	+ 1° à — 1° jusqu'à — 4°	Géraniol. Citronnellol
225. **Rue** plante entière	*Ruta graveolens* (L.) Rutacées	0,17	0,833 à 0,840	+ 0°,13′ à + 2°10′	Méthylnonylkétone, solide vers + 10° C

226. **Sabine** sommités et rameaux	*Juniperus sabina* (L.) Conifères	2,5 à 4,5	0,91 à 0,925	+ 45° à + 60°	Pinène, Cadinène
227. **Santal** (bois de) bois des Indes Orientales » de Macassar	*Santalum album* (L.) Santalacées	3 à 5 1,6 à 3	0,975 à 0,98	— 17° à — 20°	Santalol
228. **Santal d'Afrique** bois	Inconnu	3	0,969		
229. **Santal d'Australie** bois	*Santalum Preissianum* (Miq.) Santalacées	5,0	1,022		Alcool $C^{15}H^{24}O$ solide à la température ordinaire
230. **Santal d'Australie** (bois) (Swan river)	*Santalum cygnorum* (Miq.) Santalacées		0,953	+ 5°,20'	
231. **Santal des Indes Occidentales**	Inconnu	1,5 à 3,5	0,963 à 0,967	+ 24° à + 29°	
232. **Sapin du Canada** aiguilles et jeunes pousses	*Abies canadensis* (Mich.) Conifères		0,907	— 20 à — 26°	Pinène, Camphène, Acétate de bornyle, Sesquiterpène
233. **Sapin** (aiguilles) aiguilles	*Abies pectinata* (D. C.) Conifères		0,865 à 0,875	— 20° à — 60°	Pinène, Limonène, Acétate de bornyle (4,5 à 7 %), Sesquiterpène
234. **Sapin** (bourgeons) jeunes cônes	*Abies pectinata* (D. C.) Conifères		0,855 à 0,87	— 60 à — 80°	Pinène, limonène, éther $C^{10}H^{17}O$, CH^3CO (0,5 à 3 %)
235. **Sapin basalmique** aiguilles	*Abies basalmea* (Miller) Conifères		0,894	— 29°,2'	Pinène, Acétate de bornyle
236. **Sapin de Sibérie** (aiguilles)	*Abies sibirica*		0,91 à 0,92	— 40 à — 45°	Acétate de bornyle
237. **Sarriette** plante fraîche	*Satureja hortensis* L. Labiées	0,1	0,913 à 0,924		Carvacrol, cymène
238. **Sarriette** plante entière	*Satureja thymbra* L. Labiées		0,906		Pinène, cymène, dipentène, Acétate de bornyle
239. **Sassafras** (feuilles) feuilles	*Sassafras officinalis* (Nees) Laurinées	0,028	0,872	— 6°,25'	
240. **Sassafras** (racines) écorce des racines	*Sassafras officinalis* L. Laurinées	7 à 8	1,065 à 1,095	+ 1 à + 4°	Pinène, Phellandrène, Camphre, Safrol, Eugénol, Sesquiterpène

(1) Voir *Térébenthine*

Nom de l'essence et parties de la plante d'où on l'extrait :	Nom botanique et famille	Rendement %	Densité à 15° C	Pouvoir rotatoire pour $c = 100^{mm}$	Constituants et observations
241. **Sauge** feuilles sèches	*Salvia officinalis* L. Labiées	1,5 à 2,5	0,915 à 0,930	+ 12 à + 25°	Pinène, cineol, Thuyone, Bornéol
242. **Sauge musquée**	*Salvia sclarea* L. Labiées	0,15	0,928	— 24°,1′	Acétate de lynalyle
243. **Serpolet** herbe sèche	*Thymus serpyllum* L. Labiées	0,15 à 0,6	0,905 à 0,93	— 1° à — 11°	Thymol, Carvacrol, cymène
244. **Silaus** semences	*Silaus pratensis* (Ress.) Ombellifères	1,4	0,982	+ 0°,7′	
245. **Spice wood** baies feuilles écorce rameaux	*Benzoïn odoriferum* (Nees) Laurinées	5 0,3 0,43 0,3	0,855 0,888 0,923 0,923		Salicylate de méthyle
246. **Solidago** herbe	*Solidago odora* (Ait.) Composées		0,963		
247. **Solidago du Canada** herbe fraîche fleurie	*Solidago Canadensis* L. Composées	0,63	0,859	— 11°,10′	
248. **Sumbul** racine sèche	*Ferula Sumbul* (Hook) Ombellifères	0,2 à 0,4	0,95 à 0,965		
249. **Storax** baume	*Liquidambar orientalis* (Mill.) Hamamalidacées	0,4 à 1	0,89 à 1,06	— 15°,40′	Styrol, éthers cinnamiques
250. **Tanaisie** herbe fraîche » sèche	*Tanacetum vulgare* L. Composées	0,1 à 0,2 0,2 à 0,3	0,925 0,925 à 0,95	+ 30 à + 45° anglaise — 27°26′	Thuyone, Camphre, Bornéol
251. **Tetranthera** fruits	*Tetranthera citrata* (Nees.) Laurinées	5,5	0,895 à 0,98		Citral
252. **Térébenthine d'Amériqne** résine	*Pinus australis* L. *Pinus taeda* L. Conifères		0,855 à 0,870	Jusqu'à + 10°. Rarement lévogyre	Pinène
253. **Térébenthine d'Autriche** resine	*Pinus laricia* (Poir.) Conifères		0,866	+ 3°,46′	Pinène
254. **Térébenthine de Chio** résine	*Pistacia terebinthus* L. Anacardiacées	14	0,862 à 0,868	11°.5′ à + 19°,45′	
255. **Térébenthine de Suède, d'Allemagne, de Russie, de Pologne** bois des racines	*Pinus sylvestris* L. Conifères		0,865 à 0,870	+ 15° à 20°	Pinène, Sylvestrène
256. **Térébenthine française** résine	*Pinus pinaster* (Sol.) Conifères	16	0,855 à 0,875	— 20° à — 40°	Pinène

257. **Térébenthine de Venise** résine	*Larix europea* (D. C.) Conifères	13 à 14	0,875	— 11°	Pinène
258. **Thé du Mexique** (Baltimore) fruits	*Chenopodium Ambrosioides* L. Var. *Anthelminticum* (Gray) Chenopadiacées	1	0,90 à 0,975	— 5° à — 18°	
259. **Thuya** (feuilles) feuilles	*Thuya occidentalis* L. Conifères	0,5	0,915 à 0,925	— 6 à — 13°	Thuyone, Fenone, Carvone (?) Pinène
260. **Thuya** (racines) racines	*Thuya orientalis* L. Conifères	2,75	0,979		
261. **Thym** plante entière	*Thymus camphoratus* (Hoffm. et Lk) Labiées		0,904		
262. **Thym** plante entière	*Thymus capitatus* (Lk.) Labiées		0,901		Pinène, Cymène, Dipentène, Acétate de bornyle, Thymol, Carvacrol (?)
263. **Thym commun** plante fraîche allemande » sèche » » fraîche française » sèche » » fraîche espagnole	*Thymus vulgaris* L. Labiées	0,3 à 0,4 1,7 0,9 2,5 à 2,6 —	0,925 à 0,935 0,909 0,900 à 0,934 0,909 à 0,918 0,925 à 0,950	Légèrement lévogyre	Pinène, Cymène, Linalol, Acétate de bornyle, Carvacrol, Thymol
264. **Tolu** baume	*Toluifera basalmum* (Mill.) Papilionacées	1,5 à 3,0	0,935 à 1,09	Faiblement dextrogyre	Ethers benzoïques et cinnamiques
265. **Valériane** racine sèche de Hollande » » de Thuringe	*Valeriana officinalis* L. Valérianacées	1,0 0,5 à 0,9	0,93 à 0,955	— 8 à — 13°	Pinène, Camphène, Limonène (?) Bornéol, Formiate, Acétate et isovalerianate de bornyle, Terpinéol (?) Sesquiterpène, alcool $C^{10}H^{20}O^{2}$ (?)
266. **Valériane du Japon** (essence de Kesso) racine sèche	*Valeriana officinalis* L. Var. *Angustifolia* (Miq.) Valérianacées	6,0 à 6,5	0,99 à 0,996	Lévogyre	Pinène, Camphène, Dipentène, Terpinéol (?) Bornéol, Acétate et isovalerianate de bornyle, Sesquiterpène, Acétate de Kessyle $C^{14}H^{23}O^{2}$, $COCH^{3}$
267. **Vétiver** racine	*Andropogon muricatus* (Retz) Graminées	0,4 à 0,9	1,02 à 1,03	+ 26 à + 40°	
268. **Winter** (écorce de) écorces	*Drimys Winteri* (Forster) Magnoliacées	0,64	0,945		
269. **Wintergreen** feuilles	*Gaultheria procumbens* L. Ericacées	0,75	1,177 à 1,187	— 0°,25	Salicylate de méthyle, éther $C^{14}H^{24}O^{2}$ alcool $C^{8}H^{16}O$
270. **Zédoaire**	*Curcuma zedoaria* (Roscoë) Zingiberacées	1 à 2	0,99 à 1,01		Cinéol

(*A suivre*)

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer à C°* recommandent, sous le nom de *Bleu sulfone-acide B à R* deux nouvelles couleurs pour la teinture de la laine ; ces matières colorantes tiennent, comme leur nom l'indique, le milieu entre les couleurs acides ordinaires que l'on emploie en présence de sel de Glauber et d'acide sulfurique et les couleurs *sulfones* avec lesquelles on teint en bain renfermant de l'acétate d'ammoniaque et de l'acide acétique. On les emploie de la manière suivante. On ajoute au bain de teinture :

10 kilogrammes de sel de Glauber ;
1 kilogramme d'acide acétique ;

On entre à 50° et l'on chauffe lentement à l'ébullition ; après 1/4 d'heure on ajoute de nouveau 2 kilogrammes d'acide acétique et pour épuiser complètement le bain : 1/2 à 1 kilogr. d'acide sulfurique.

Pour les nuances claires on teindra en présence de 5 kilogrammes d'acétate d'ammoniaque auxquels on ajoute ensuite 1 kilogramme d'acide acétique.

Les couleurs en question peuvent être combinées avec les couleurs acides ordinaires, et les nuances obtenues peuvent subir un passage au chromate.

La *Flavine-Diamant G*, qui était livrée jusqu'à présent sous la forme d'une pâte, est offerte actuellement sous la forme d'une poudre facilement soluble ; cette matière colorante appartient à la classe des succédanés du bois jaune, elle possède une nuance plus vive et plus verdâtre.

Les *Violets acides* R, 2R et 3R donnent des nuances violet-rouge et égalisent bien ; on aurait, d'après le prospectus de la maison, réalisé un progrès sur les anciennes marques en ce sens que les nouveaux produits n'ont plus le défaut de donner lieu à la formation de dépôt goudronneux lorsqu'on ajoute à leur solution une trop grande quantité d'acide. Ces couleurs se prêtent bien à l'impression directe sur laine, ainsi que sur soie.

Le *Vert acide 3B* est une nouvelle marque de la série des *Verts acides* qui présente un intérêt spécial pour la teinture de la mi-laine car il teint en bain neutre et peut être employé pour nuancer la laine en un seul bain. On teint au bouillon en bain additionné de :

10 °/₀ de sel de Glauber
4 °/₀ d'acide sulfurique.

Le vert acide 3B est d'un fort rendement et s'applique également à l'impression directe de la laine.

Le *Noir phénol SS* appartient à la classe des matières colorantes acides pour laine, il donne, en combinaison avec d'autres couleurs, un *noir foncé* ou un *bleu-marine*. On teint en présence de :

3 °/₀ d'acide acétique.
10 °/₀ de sel de Glauber

en entrant à 50° et montant lentement au bouillon. Il est bon d'introduire l'acide peu à peu et d'ajouter après quelques temps 1 à 3 °/₀ d'acide sulfurique.

Sous le nom de *Vert d'alizarine cyanine* les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* ont déjà livré des matières colorantes fort intéressantes ; elles présentent aujourd'hui une nouvelle marque *E en pâte* et une marque *K en poudre*. La marque E qui est douée des mêmes propriétés que la marque G extra dont il a été question précédemment est destinée à la production de nuances vert foncé et vert-bleu foncé sur laine, en combinaison avec les alizarine-cyanines et le bleu d'alizarine. La solidité à la lumière des teintures obtenues est excellente. On teint directement sur bain de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou en présence d'acide acétique sur laine mordancée au préalable au bichromate de potasse et crème de tartre.

Le *Vert d'alizarine cyanine K en poudre* est une marque spéciale pour l'impression de la laine, que sa plus grande solubilité rend plus avantageuse pour cet emploi que les marques précédemment livrées.

L'*Azo-grenadine S* est aussi une nouvelle marque améliorée de l'Azo-grenadine L, elle fournit une nuance plus pure et égalise bien. On l'emploie sur laine en bain acide ; elle ne présente qu'une faible affinité pour la soie, en sorte que, dans la teinture de la mi-soie, la soie n'est pour ainsi dire pas teinte en bain acide ; elle se prête donc bien à la teinture de certains tissus (Gloria) et à la production d'effets changeants. Les fabricants recommandent aussi l'Azo-grenadine S pour l'impression.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 493.

Le *Vert-benzo G* est une matière colorante pour coton ; on teint au bouillon en présence de 10 à 20 % de sel de Glauber ou de sel marin et l'on obtient de jolies nuances pures, aussi solides qu'avec les autres verts pour coton. Le vert-benzo G peut aussi être employé pour la teinture de la mi-soie et de la mi-laine, ainsi que dans l'impression du coton.

Les *Nouveaux bruns toluyène B, M et BBO* sont aussi des couleurs substantives pour coton, constituées probablement par des mélanges et recommandées à cause de leur prix. La marque B fournit des nuances brun-foncé pures, la marque M une nuance rouge-brun et BBO une nuance brun-noir.

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin fabrikation* fournit sous le nom de *Brun-Columbia R* une nouvelle marque de bruns substantifs qui constitue une matière colorante homogène, de grand rendement. Cette marque est très soluble, elle égalise bien et se prête aussi bien à la teinture du coton en fils que des pièces. Les nuances obtenues, en tant qu'obtenues avec un colorant substantif, résistent très bien au foulon, elles résistent aussi aux alcalis et aux acides, mais non pas au chlore ; la résistance à la lumière est moyenne. Le brun Columbia R ne change pas de nuance en présence du cuivre ; contrairement aux autres marques on peut le diazoter et le développer sur la fibre. Mélangé aux autres couleurs Columbia il fournit, comme le montre la carte d'échantillons que nous avons sous les yeux, une grande variété de nuances.

Une autre carte d'échantillons de l'*Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation* nous montre l'emploi qu'on peut faire de son *Noir-Zambèse* D pour obtenir sur coton et mi-lin un *bleu foncé* résistant au lavage et ne dégorgeant pas sur le blanc. Voici la recette indiquée pour teindre 10 kilogrammes de marchandise. On fait bouillir une heure dans un bain renfermant :

200 à 400 grammes de noir zambèse D
1,5 à 2 kilogrammes de sel de Glauber
100 à 400 grammes de soude cristallisée,

puis, après avoir bien rincé, on entre dans le bain de diazotage froid renfermant :

300 grammes de nitrite de soude
1,200 grammes d'acide chlorhydrique à 20° B.

On manœuvre dans ce bain environ un quart d'heure, on rince bien et on entre immédiatement dans le bain de développement froid renfermant :

90 grammes de β-naphtol
90 grammes de lessive de soude à 40° B^{e}

On remue dans ce bain environ 15 minutes, puis on rince. Pour les opérations suivantes, il n'est besoin que d'ajouter les 3/4 des quantités ci-dessus du bain du développement pour chaque 10 kilogrammes de coton. La nuance ainsi obtenue peut encore être remontée sur bain frais à la température ordinaire avec 25 grammes de bleu méthylène 2B nouveau, 2R ou de violet méthyle 6B.

Une autre carte d'échantillons nous montre l'emploi des *Noirs pour laine* 6B, 4B, 4BF et B de la même maison. Les échantillons ont été teints au bain bouillant additionné de 5 % de bisulfate de soude ; on entre à 60°, on porte lentement à l'ébullition en une demi-heure, puis on fait bouillir 3/4 d'heure. En ajoutant encore 2 % de bisulfate de soude, on épuise le bain.

On obtient de beaux noirs en ajoutant au bain de teinture une petite quantité de mandarine G extra, de curcuméine extra ou de vert de Guinée B en présence de mandarine. Dans un carnet spécial sont réunies les applications de ces matières colorantes sur les différentes sortes de tissus de laine, sur cheviotte, étoffe de laine peignée et drap.

Parmi les nouvelles matières colorantes pour laine que présente à sa clientèle la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* nous citerons le *Rouge pour laine BS*, le *Jaune anthracène R* et les *Couleurs Lanacyl*.

Le *Rouge pour laine BS* qui peut être employé de trois manières différentes fournit des nuances rouge-bleuâtre, solides au foulon. On peut teindre soit directement en bain acide, soit sur laine chromatée, soit enfin en bain acide avec traitement au bichromate après teinture. La teinture sur laine chromatée est surtout recommandée lorsqu'il s'agit de combinaisons du rouge avec des couleurs anthracène ou avec le campêche. On obtient par exemple des nuances bordeaux très bon marché en combinant le rouge pour laine BS avec les bruns anthracène acides et en nuançant au besoin avec les jaunes anthracène. On teint directement sur laine dans un bain additionné de

10 % de sulfate de soude
6 » d'acide acétique.

Le *Jaune anthracène R* est une nouvelle marque de jaune anthracène d'une nuance plus orangée ; il convient spécialement pour la teinture en brun jaunâtre en mélange avec les bruns d'anthracène acides. On teint soit sur laine mordancée au préalable avec 3 % de bichromate et 2 % de bisulfate en ajoutant au bain de teinture 2 à 3 % d'acide acétique, soit directement avec addition de 10 % de sulfate de soude et 2 à 5 % d'acide acétique, puis traitant ensuite la laine ainsi teinte, pendant une demi-heure au bouillon, avec addition de 1 % de bichromate de potasse.

Sous le nom de *Couleurs Lanacyl*, la *Manufacture Lyonnaise* a introduit sur le marché les *Bleus Lanacyl* BB et R, le *Bleu marine Lanacyl B* et le *Violet Lanacyl B*. Ces matières colorantes s'appliquent à la teinture de la laine, de la mi-laine et de la mi-soie, ainsi qu'à l impression de la laine et de la soie. Elles sont plus spécialement destinées à la teinture en pièces, et les fabricants estiment qu'elles sont appelées à jouer dans cette industrie le même rôle important que les noirs naphtol et noirs naphtylamine remplissent depuis des années déjà pour la teinture en noir.

Ces colorants présentent également de l'intérêt pour la teinture des laines filées en nuances bleues, solides à la lumière et ne déchargeant pas au frottement.

On teint avec addition de :

A) 10 °/$_0$ de sulfate de soude
5 » d'acide acétique.

ou pour des tissus ou des fils difficiles à pénétrer de

B) 10 °/$_0$ d'acétate d'ammoniaque.

Pour la méthode A, on garnit le bain avec le sulfate de soude, l'acide acétique et le colorant, puis on entre la marchandise à tiède, on monte au bouillon qu'on maintient pendant une heure, on ajoute à nouveau 5 °/$_0$ d'acide acétique étendu d'eau et on fait bouillir encore pendant quinze à vingt minutes.

Pour la méthode B, on ajoute au bain de teinture l'acétate d'ammoniaque et le colorant et on se conforme pour le reste aux indications données pour A.

L'acétate d'ammoniaque se prépare avec

200 gr. d'ammoniaque à 24° B^e et
500 » d'acide acétique à 6° B^e (30 °/$_0$.

Si la marchandise à teindre avec les couleurs Lanacyl n'est pas très soigneusement dégraissée, il est bon de la passer dans un bain d'ammoniaque et de la rincer ensuite avant teinture. Il faut éviter d'ajouter une dose trop forte d'acide en une seule fois ; on risquerait de faire tirer le colorant trop rapidement et d'obtenir ainsi une pénétration insuffisante ; pour la même raison, il faut éviter d'entrer dans le bain à une température trop élevée, et, d'une façon générale, de teindre trop rapidement.

La brochure de la Manufacture Lyonnaise sur les couleurs Lanacyl à laquelle nous empruntons ces renseignements, renferme des échantillons teints sur laine à tricoter, sur pièces, sur tissus mi-laine, etc., obtenus soit avec les couleurs Lanacyl seules, soit avec celles-ci mélangées au noir naphtol ou au bleu noir Diamine, bleu naphtol, cyanol, etc.

L'*Azo-orseille BO* est recommandée pour la teinture en nuances mode et bleu marine, en combinaison avec les cyanols, jaune Indien, jaune solide, etc., elle se distingue par une unisson irréprochable en teinture directe aussi bien qu'en combinaison avec les colorants pour laine unissant facilement. Les teintures obtenues résistent très bien à la lumière, au dire des fabricants, ainsi qu'à la boue alcaline.

Le *Cyanol HC* est une belle matière colorante bleue, avec laquelle on teint au bouillon dans un bain additionné de

10 °/$_0$ de sulfate de soude
5 » d'acide sulfurique.

On peut le combiner à l'azo-orseille, à l'orangé GG, au jaune Indien G, au jaune solide S, etc., pour obtenir des nuances mode comme le montre une fort belle carte d'échantillons de la Manufacture Lyonnaise.

Les couleurs diamine de cette maison se sont encore enrichies d'un certain nombre de marques nouvelles parmi lesquelles nous citerons : le *Bleu acier diamine L*, le *Noir bleu diamine R*, le *Violet oxydiamine B*, le *Noir azo-diamine B* et le *Noir diaminéral B*.

Le *Bleu acier diamine L* avec lequel on teint en bain additionné de carbonate de soude et de sulfate de soude fournit des nuances nourries bleu verdâtre ; le *Noir bleu diamine R* est destiné à la teinture du coton en bleu marine bon marché ; le *Violet oxydiamine B* fournit une nuance violette nourrie et est recommandé pour son excellente solubilité et sa facilité d'unisson ; le *Noir azo-diamine B* se distingue par un pouvoir colorant considérable ; on peut obtenir un noir intense et nourri par diazotage et développement d'une teinture faite avec 3 °/$_0$ de colorant.

Le *noir diaminéral* B est un nouveau noir direct, qui, après teinture au bichromate de potasse et sulfate et cuivre donne, d'après les fabricants, des teintes d'une solidité qu'on n'a pu atteindre jusqu'ici avec aucun des produits employés pour ce genre d'application. On teint le noir diaminéral B avec addition de

3 °/$_0$ de carbonate de soude
20 » de sulfate de soude,

Après teinture, on traite pendant une demi-heure au bouillon sur un nouveau bain contenant

2 % de bichromate de potasse
2 » de sulfate de cuivre
1 » d'acide acétique.

Nous indiquons dans le tableau suivant les principaux caractères de celles des matières colorantes dont nous avons reçu des échantillons.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en excès	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude en excès	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude en excès	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Flavine-Diamant G	Farben fabriken vorm. Friedr. Bayer et C°	Poudre jaune	Jaune, se dépose par le refroidissement	Pas de changement	Devient orange et se dissout	Pas de changement	Violet rouge
Vert Alizarine-Cyanine G extra	»	Poudre verte	Verte	Pas de changement, puis précipite floconneux	Pas de changement	Pas de changement	Vert gris
Vert acide 3B	»	»	»	Pas de changement	Décolore	Décolore	Orange
Bleu sulfone acide B	»	Violet noir	Violet bleu	Vire au bleu	Vire au rouge	Vire très légèrement au rouge	Bleu
R	»	»	Violet	»	»	Vire au rouge	Bleu
Noir Pluton G	»	Brun noir	Violet brun	Pas de changement	Violet rouge	Pas de changement	Violet rougeâtre
B	»	»	Violet bleuâtre	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Violet bleuâtre
R	»	»	Violet brun	Bleuit légèrement	Violet rouge	Pas de changement	Violet
Noir diazoïque BHN (1)	»	Noir bleuâtre	Violet	Bleuit, puis précipite	Rouge	»	Bleu
Ponceau double (1) 3R	»	Rouge brun	Rouge, précipite partiellement par refroidissement	Pas de changement	Devient plus foncé en se dissolvant	Pas de changement	Violet rouge
2R	»	»	»	»	»	»	»
R	»	»	»	»	»	»	»
Vert Benzo G	»	Poudre noire	Vert	Jaunit légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet bleu
Violet acide 3R	»	Poudre violette	Violet rouge	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Jaune
2R	»	Poudre bronzée	»	Bleuit légèrement	»	»	»
R	»	»	»	Vire au bleu	»	»	»
Azogrenadine S	»	Poudre brune	Orangé	Pas de changement	Jaunit	Jaunit très légèrement	Rouge

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 495.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en excès	de lessive de soude en excès	de carbonate de soude en excès	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Brun toluylène nouveau M	»	Poudre brun jaune	Brun	Précipite	Rougit, puis précipite	Pas de changement	Mélange de solution rouge et de solution bleue
B	»	»	Brun rougeâtre	Violette légèrement, puis précipite	Rougit, puis précipite	Décolore, puis précipite	»
BBO	»	Poudre brune	»	»	»	Pas de changement	»
Noir Phénol SS	»	Poudre gris noir	Violette	Rougit	Bleuit	Bleuit	Vert
Brun Columbia R	Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation	Poudre brun noir	Brun rougeâtre	Violette légèrement, puis précipite	Violette légèrement, puis précipite	Pas de changement	Bleu
Bleu noir Diamine R	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brnn noir	Violet bleu	Pas de changement, puis précipite	Rougit, puis précipite	Rougit très légèrement	Bleu
Bleu acier Diamine L	»	»	Bleu	Rougit très légèrement puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	»
Violet Oxydiamine B	»	Poudre brune	Violet rouge	Bleuit et précipite	Précipite au bout de quelques heures	Précipite au bout de quelques heures	Bleu
Noir Diaminéral B	»	Poudre noire	Violet	Bleuit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Violet bleu
Noir Azodiamine B	»	Poudre noire	Bleu violet	Rougit, puis précipite	Rougit, puis précipite	Pas de changement	Bleu
Bleu Lanacyl R	»	»	Violet bleu	Rougit	Vire au jaune	Rougit légèrement	Bleu vert
BB	»	»	»	Pas de changement	Vire au rouge jaune	» puis précipite	»
Bleu marine Lanacyl B	»	»	»	Bleuit	Rougit	Pas de changement	Vert
Violet Lanacyl B	»	»	»	Rougit	Vire au jaune	Rougit légèrement	Bleu vert
Jaune Anthracène R	»	Jaune brun	Jaune	Décolore	Brunit	Pas de changement	Brun violet
Azo-orseille BO	»	Rouge brun	Rouge	Pas de changement	Vire au violet	Vire légèrement au violet	Vert
Cyanol HC	»	Poudre bleue	Bleu	Vert jaune	Violet rouge	Pas de changement	Jaune verdâtre
Rouge pour laine BS	»	Brun rouge	Rouge	Pas de changement	Violette légèrement et précipite	Violette légèrement et précipite	Bleu

L'OZONE, SA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET SES APPLICATIONS

Par **M. A. E. Andreoli** (1).

Dans un mémoire lu à l'Académie des sciences, Frémy et Becquerel confirmèrent les expériences de Marignac et de la Rive en constatant que l'ozone était de l'oxygène condensé par l'électricité. Dans un mémoire présenté à la Royal Society en 1856, Andrews énonça l'avis que l'ozone était simplement une modification allotropique de l'oxygène. Peu de temps après, Andrews et Tait publièrent les résultats de leurs recherches sur la densité, et firent ressortir que de petites quantités seulement d'oxygène pouvaient être converties en ozone, que l'électrolyse fournissait moins d'ozone que les machines électriques, et que les étincelles d'une bobine d'induction, même aidée de deux bouteilles de Leyde, ne donnaient que des résultats insignifiants. Après Andrews vint Brodie, dont le mémoire, sur ce sujet, ne sera jamais oublié dans l'histoire de l'ozone. Les physiciens et les chimistes de cette époque employaient des appareils de petites dimensions qui fournissaient de très faibles quantités d'ozone. Mais le travail fait à l'aide de ces appareils sert de base aux règles et aux principes dont nous nous guidons aujourd'hui pour obtenir, non pas des milligrammes, mais des kilogrammes d'ozone dans des générateurs puissants.

En chiffres ronds, 1 kilogramme d'ozone est la quantité théorique qui correspond au travail d'un cheval électrique, mais il existe un grand écart entre la théorie et la pratique. Jusqu'à présent, nous n'avons jamais obtenu plus de 50 grammes d'ozone par cheval électrique et par heure, et nous ne connaissons point d'appareil qui puisse fournir, dans un travail continu, 35 grammes par cheval-heure. Bien entendu, ces nombres se rapportent aux grands générateurs d'ozone, et non aux petits appareils de laboratoire qui ozonisent de l'oxygène parfaitement pur et bien refroidi. Un bon ozonisateur doit être durable, d'une construction facile et efficace. Je me propose de donner quelques indications sur ce qui a été fait jusqu'à présent dans cette voie. L'ozonisateur de Siemens se composait d'un tube de verre doublé d'une feuille métallique et enserré dans un tube de verre plus large dont la paroi extérieure était également recouverte d'une feuille métallique. L'ozone se formait dans l'espace annulaire. Dix ans plus tard, Ladd construisit un générateur d'ozone composé de plaques parallèles de verre, couvertes d'étain et reliées alternativement aux deux pôles de générateurs à haute tension.

L'obstacle le plus considérable à surmonter dans la production de grandes quantités d'ozone réside dans la chaleur des décharges qui détruit l'ozone. Lorsque la température s'élève, le verre qui sépare les électrodes métalliques perd ses propriétés diélectriques et devient graduellement conducteur. Le courant traverse le verre, qui éclate, et l'appareil cesse de fonctionner. Il est très bien de produire de l'ozone entre deux surfaces de verre qui, étant inoxydables, n'absorbent pas d'ozone; mais l'interposition de deux diélectriques entre les deux pôles tend à diminuer le rendement en ozone. En réalité, il est plus avantageux d'employer une électrode métallique entre parois diélectriques qui la séparent des autres électrodes placées de chaque côté. Je fus le premier à construire, il y a cinq ou six ans, un ozonisateur dans lequel une plaque métallique était placée entre deux parois diélectriques. Ce nouveau dispositif constitue l'« ozonisateur ouvert ». L'oxydation des plaques métalliques par l'ozone est très légère et peut facilement être évitée. Après tout, si, en négligeant les règles de la routine, il est possible de doubler le rendement en ozone, qui se plaindra du petit inconvénient qui pourrait résulter de l'oxydation de la plaque ?

Déjà, en 1875, Houzeau avait soutenu que la quantité d'ozone formée lors du passage de l'air entre deux électrodes métalliques nues était plus grande que lorsque l'air passait autour d'électrodes analogues enfermées ou scellées dans du verre, c'est-à-dire, lorsque l'air ne passait pas librement et était en contact direct avec les électrodes métalliques. Dans la construction d'un bon ozonisateur, il n'est guère nécessaire d'électriser l'air entre deux surfaces de verre et d'empêcher son contact avec du métal. Ce n'est pas en modifiant au hasard la forme et les dimensions d'un ozonisateur qu'on peut arriver à augmenter sa puissance. Bien au contraire, chaque particularité doit être calculée et avoir une raison d'être.

Comme je l'ai dit plus haut, le plus grand obstacle à surmonter, c'est la chaleur qui rend impossible la production continue d'ozone. La décharge obscure, malgré son apparence inoffensive, détermine cependant une élévation considérable de température. Pour parer à cette difficulté, l'air à ozoniser doit être laissé aussi peu que possible au contact des surfaces électrisées et des pointes des électrodes. Plus les électrodes sont grandes, moins l'ozonisation est satisfaisante, car plus le passage entre les électrodes est long, plus la température du gaz est élevée. Il en résulte que, pour travailler dans les conditions les plus avantageuses, la distance traversée par le gaz

(1) *The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 89.

électrisé doit être extrêmement petite. Si l'oxygène ozonisé n'est pas soustrait rapidement à l'action des surfaces électrisantes, la quantité d'ozone produit ne dépasse pas 12 à 15 grammes par cheval-vapeur. Si l'on fait passer l'air à travers l'ozonisateur à une vitesse convenable, une quantité relativement grande d'ozone peut être obtenue.

Mes ozonisateurs fournissent 30, 40 à 48 grammes d'ozone au plus par cheval-vapeur et par heure. N'est-ce pas trop peu ? Il semblerait que ce rendement exclut la fabrication industrielle de l'ozone. Mais lorsqu'on a fait observer à M. Fröhlich, de la maison Siemens et Halske, qu'il n'obtenait que le rendement minime de 20 grammes d'ozone par cheval-vapeur et par heure, il a répondu que ces « 20 grammes d'ozone peuvent blanchir cent dix livres de toile aussi bien que le ferait l'exposition au soleil sur pré pendant trois jours ; en présence de chlore, ils peuvent blanchir et raffiner quatre-vingt-huit livres d'amidon de pomme de terre à tel point que la couleur devient d'un blanc pur et que la mauvaise odeur disparaît complètement ; en torréfiant et continuant d'ozoniser l'amidon, on peut obtenir un produit ressemblant à de la gomme arabique, 20 grammes d'ozone étant suffisants pour produire soixante-six livres de ce produit ; la même quantité peut ozoniser l'air d'une chambre de 8 000 mètres cubes de capacité à tel point que des personnes bien portantes ont quelque peine à le supporter ».

Je n'exagère pas la valeur de ce que j'ai fait, en parlant des perfectionnements que j'ai apportés à la construction des ozonisateurs. Aucun progrès n'aurait pu être réalisé si nous n'avions pas à notre disposition des dynamos puissantes et des transformateurs à haute tension que les premiers expérimentateurs sur l'ozone ne connaissaient pas encore. Aujourd'hui, il n'y a rien d'extraordinaire à coupler sur un alternateur de 5 ou 6 kilowatts plusieurs transformateurs de 10 000 volts. Ce n'est donc que justice de reconnaître les services rendus par les électriciens qui ont facilité par leurs travaux le développement de la production de l'ozone.

A propos d'alternateurs et de transformateurs, ces facteurs essentiels de la production de l'ozone, n'est-il pas curieux que la première dynamo à courant alternatif,combinée à une bobine d'induction, ait été employée, en 1875, par Spottiswoode,avant que les transformateurs aient été inventés, en vue de la production de l'ozone ? Voici ce qu'il écrivait dans le « Philosophical Magazine » 1875,p.380):

« J'ai cherché, dernièrement, un mode d'exciter une bobine d'induction que je n'ai pas encore décrit et qui semble promettre des résultats précieux. Il consiste à relier le circuit primaire directement à une dynamo fournissant des courants alternatifs. Je me suis servi d'une machine de M. de Méritens, actionnée par une machine à gaz Otto de 3,5 chevaux-vapeur.La vitesse de la dynamo ainsi actionnée est de 1300 révolutions par minute.Cette méthode offre les avantagessuivants :

« 1° La dynamo effectuant elle-même la rupture et le rétablissement du courant, l'interrupteur de contact et le condensateur de la bobine d'induction deviennent inutiles.

« 2° La rupture du courant primaire et par conséquent le débit des courants secondaires sont parfaitement réguliers.

« 3° La quantité de courant dans le circuit secondaire est très grande.

« Avec une bobine d'induction de 20 pouces, j'ai obtenu une étincelle d'environ 7 pouces de long et de l'épaisseur d'un crayon. Mais pour une étincelle de la même épaisseur et de 2 pouces de longueur, une bobine de 4 pouces suffit ».

Du Moncel démontra le premier la curieuse propriété qu'a l'étincelle d'induction de traverser le verre sans le rompre, et aussi de produire de l'ozone. Ce phénomène, dit-il, tient à ce que, sous l'influence de la condensation, les molécules de la substance isolante sont polarisées de même que les molécules liquides dans l'électrolyse. Cette électrisation se complique par une absorption momentanée de la charge, absorption qui varie avec la capacité électrostatique.

Les traités d'il y a trente ans enseignaient que l'effluve électrique est une décharge lumineuse qui s'étend en un nombre infini de petites décharges sur une grande surface et ne produit ni chaleur, ni action mécanique désintégrante.

Cette définition est très exacte, excepté en ce qui concerne la chaleur. L'effluve électrique ou la décharge obscure est caractérisée par la dissémination des étincelles, une faible lumière et la petite quantité de chaleur produite. Mais lorsqu'il agit sur un gaz entre deux électrodes, il se produit un fort dégagement de chaleur qui empêche et finit par arrêter la production de l'ozone. La différence entre la décharge obscure et la décharge ordinaire consiste en ce que cette dernière dure plus longtemps et détermine une élévation de température dans la masse gazeuse à travers laquelle elle passe, ce qui empêche la formation de produits de condensation. Par contre, la décharge obscure, qui n'est que la diffusion de l'étincelle en mille décharges allant de molécule en molécule dans le gaz électrisé, traverse un espace beaucoup plus petit. La durée de chaque décharge isolée est beaucoup plus courte que celle de l'étincelle, en même temps que la quantité de substance qui subit l'action des décharges est plus petite. Les produits condensés sont soustraits à la décomposition en raison de l'extrême brièveté de la décharge. C'est la décharge obscure qui est utilisée pour la production d'ozone.

Lorsque le courant d'un transformateur de haute tension passe entre deux plaques métalliques placées à une certaine distance l'une de l'autre, il se produit une explosion, une décharge violente

avec dégagement de gaz nitreux, mais il ne se forme presque point d'ozone, à moins que les plaques ne se trouvent à une distance telle que, grâce aux propriétés diélectriques de l'air ambiant, la décharge ordinaire devienne impossible. Pour des raisons qu'il serait trop long d'énumérer, il n'est pas avantageux de chercher à produire de l'ozone en réduisant de plus en plus la longueur des étincelles jusqu'à ce qu'elles tendent à former une décharge obscure. Les propriétés diélectriques de l'air sont variables, et j'ai adopté de préférence le vieux dispositif qui répond très bien au but que je me propose.

Une rapide description de l'appareil permettra de juger si mon ozonisateur peut fonctionner d'une manière continue et produire de l'ozone sur une échelle relativement grande.

Mon but principal consistait à avoir une grande surface électrisante et en même temps à éviter l'élévation de température déterminée par les effluves électriques. Mes électrodes sont constituées par des boîtes métalliques à travers lesquelles circule un courant d'air froid ou d'un liquide réfrigérant.

Une rapide d'électrodes est reliée à l'un des pôles d'un transformateur à haute tension, une autre série à l'autre pôle, et chaque électrode est séparée en deux parties par une plaque de verre. Les électrodes sont longues et étroites. Elles sont maintenues à une température convenable à l'aide d'air froid ou d'eau froide. Mais il ne suffit pas de les refroidir. Plus l'air se trouve en contact avec les électrodes et les surfaces diélectriques, plus il s'échauffe et, par conséquent, plus la quantité d'ozone obtenue est petite. Pour parer à cet inconvénient, l'air est forcé par en bas entre les électrodes à travers les fentes ou les ouvertures d'un faux-fond. La vitesse de l'air est très grande, le gaz traverse un espace très restreint et, aussitôt ozonisé, il est soustrait à l'action de la décharge obscure.

Bien que l'oxydation des électrodes métalliques ne soit pas aussi dangereuse qu'on le croit généralement, et que la perte d'ozone qui en résulte soit minime, j'ai cherché à éliminer ou du moins à diminuer considérablement cet inconvénient. J'y suis arrivé en couvrant les électrodes de plusieurs couches d'un vernis qui peut résister à une température beaucoup plus élevée que celle qui se produit dans les ozonisateurs. La couche de vernis est pratiquement inoxydable.

Les électrodes peuvent être plates, mais je préfère des électrodes munies de nombreuse pointes et que je place pointe à pointe ou les pointes contre les surfaces plates. Il y aurait beaucoup à dire sur le rôle et l'influence des pointes dans la production de l'ozone. Il est évident que les effluves électriques s'écouleront beaucoup mieux et beaucoup plus puissamment d'une multitude de pointes que d'une surface plate sur laquelle la tension est uniforme.

Sur des coudes et des pointes, il se forme plus d'ozone que dans des condensateurs à surfaces plates ou dans de simples tubes. C'est sur le sommet d'un cône que la densité électrique atteint son maximum, et lorsque la pointe est très effilée, l'électricité s'y accumule en quantité tellement grande que, malgré ses propriétés isolatrices, l'air ambiant est électrisé, repoussé et remplacé par une nouvelle quantité d'air qui est électrisée à son tour, et ainsi de suite. Les pointes n'ont pas, comme le croyait Franklin, la propriété d'attirer le fluide électrique, mais elles possèdent la faculté de décharger avec la plus grande rapidité l'électricité dont elles sont chargées. Chaque pied carré de mes électrodes porte quarante-six séries de pointes doubles, chaque série comprenant cinquante-six pointes. Dans mes ozonisateurs à douze boîtes, le nombre de pointes est de 53 760.

Tout en étudiant la question des ozonisateurs industriels, je ne perdais pas de vue la construction de petits appareils pour l'usage domestique et, depuis 1891, j'ai construit différents modèles d'ozonisateurs qui fonctionnaient d'une manière satisfaisante et qui appartenaient tous au type d'« ozonisateurs ouverts ». Mais en 1893, ayant remarqué le faible éclat fourni par une lampe à incandescence placée au contact d'une seule des terminaisons du circuit secondaire d'une bobine d'induction, j'ai pensé que je pouvais employer un tube à vide traversé par un fil central et entouré d'une spirale de fil dentelé. J'ai mis le fil central du tube en contact avec une des électrodes d'une bobine d'induction, et la spirale extérieure avec l'autre électrode. Le tube s'est rempli du coup d'une belle lumière blanchâtre, et en même temps la décharge obscure a déterminé la formation d'une abondante quantité d'ozone entre la surface du tube de verre et les pointes de la spirale. Si la spirale, ou les disques d'aluminium par lesquels je l'ai remplacée, sont placés trop près du tube à vide, la quantité d'ozone formée est beaucoup plus petite que lorsqu'un espace de 1 millimètre sépare le verre des pointes. Cette dernière remarque s'applique également aux ozonisateurs de petites et de grandes dimensions.

D'éminents médecins, bien connus en Angleterre et à l'étranger, ont prescrit l'ozone dans bien des cas. L'oxygène ozonisé insufflé sur des plaies produit une action très favorable. Dans les habitations, il purifie l'air. Nombre de phtisiques ont été guéris par des inhalations d'ozone.

Lorsqu'un ozonisateur s'échauffe, il ne suffit pas d'arrêter l'opération pendant quelques minutes et de laisser refroidir l'appareil pour éviter la destruction de l'ozone. Hautefeuille et Chapuis ont trouvé qu'une fois commencée, la destruction de l'ozone continue. Le seul moyen, c'est d'attendre le refroidissement complet des électrodes. C'est à la température inconnue des effluves électriques que la décomposition instantanée de l'ozone doit être attribuée, et si à cette chaleur on

ajoute celle résultant de la décomposition exothermique de l'ozone en oxygène, on se rend compte de toute l'importance que peut avoir la construction des ozonisateurs s'échauffant peu ou point.

Il résulte des recherches de Clerk Maxwell sur la manière dont les températures se distribuent parmi les molécules gazeuses, que l'oxygène ozonisé revient, même à la température ordinaire, à l'état d'oxygène, parce qu'il renferme toujours quelques molécules qui se trouvent à une température plus élevée que les autres, et que ces molécules déterminent un commencement de dissociation. Plus la température est basse, plus la probabilité que l'ozone ne sera pas détruit est grande. A froid, la quantité d'ozone formée est plus grande qu'à la température ordinaire. Aux températures moyennes, l'ozone se décompose, et à 250°, son existence est impossible. Mais ce que nous ignorons, bien que nous connaissions la température de la masse gazeuse dans l'ozonisateur, c'est la température à laquelle s'élève l'oxygène électrisé lorsqu'il subit la transformation allotropique.

Les méthodes de dosage de l'ozone sont aujourd'hui les mêmes qu'il y a trente ans, et aucun traité n'indique de méthode pour la détermination quantitative de l'ozone fabriqué industriellement par l'électrisation de l'air atmosphérique.

La seule méthode que je connaisse est celle adoptée par Marié Davy et par l'Observatoire de Montsouris pour le dosage de l'ozone dans l'atmosphère; mais je me suis laissé dire que cette méthode n'est pas tout à fait sûre. Tout récemment, j'ai invité un spécialiste, un des chimistes dont les travaux sur l'ozone sont connus du monde scientifique, à venir à Londres pour effectuer, par sa propre méthode, un dosage de l'ozone produit par mon appareil. Lorsqu'il a appris qu'il aurait à doser l'ozone contenu dans de l'air atmosphérique électrisé, il m'a fait savoir que sa méthode était bonne pour l'ozone produit à l'aide d'oxygène pur, mais qu'il ne pouvait l'employer pour l'ozone obtenu avec de l'air, à cause de la présence de composés nitreux.

Il est difficile de s'imaginer à présent le rôle important que l'azote et ses composés ont joué dans l'histoire de l'ozone, et il est quelque peu divertissant de passer en revue les assertions aussi contradictoires qu'absolues que les chimistes se jetaient à la tête les uns des autres il y a quelque cinquante ans. Après avoir décrit l'ozone comme une substance nouvelle, Schönbein a trouvé qu'il contenait de l'acide nitreux. Sterry Hunt a reconnu que l'ozone renfermait du nitrite d'ammoniaque. Rivière et de Fallenberg ont déclaré que l'ozone de Schönbein était simplement d l'acide nitreux. En 1862, Sauvage affirmait que l'ozone n'existait pas, et que le corps auquel on donnait ce nom était un composé oxygéné de l'azote ou plutôt un mélange de composés oxygénés de l'azote. D'après lui, l'oxygène se charge d'électricité positive et électrise l'azote avec lequel il est en contact; les deux gaz se combinent pour former une susbtance nitreuse.

Williamson a constaté que l'électrolyse donnait de l'eau oxygénée et non de l'ozone, et que l'étincelle électrique produisait exclusivement de l'acide nitreux. Suivant un autre auteur, la décharge électrique dans un mélange d'oxygène et d'azote donne naissance à de l'acide hyponitrique. Dubrunfaut combat l'hypothèse de l'existence de l'oxygène allotropique, et affirme que l'ozone n'est qu'un composé oxygéné de l'azote. Il est hors de doute que lorsque l'air atmosphérique est soumis à l'action de l'effluve électrique, il se forme des produits nitreux. Mais, dans mon petit tube à vide qui contient une électrode et est muni d'une armature extérieure où se produit l'ozone, les composés nitreux ne se forment pas parce que la tension est trop faible et l'air est trop fréquemment renouvelé. L'ozone se forme dans l'air, et même rapidement, avec des tensions relativement faibles, tandis que, comme l'a observé Berthelot, la proportion de produits nitreux devient nulle. La formation d'ozone et celle de composés nitreux ne sont pas corrélatives. Par conséquent, pour obtenir le maximum d'ozone et le minimum de produits nitreux dans l'électrisation de l'air atmosphérique, le gaz doit traverser avec la plus grande vitesse possible un appareil dans lequel les surfaces électrisantes sont longues, mais peu larges.

Si la faible tension électrique était suffisante pour former une grande quantité d'ozone, dit Berthelot, l'oxygène de l'atmosphère, sur lequel une faible tension électrique agit constamment, détruirait bientôt toutes les substances organiques et autres substances oxydables répandues sur la terre.

Une action très rapide de la décharge obscure sur l'air suffit pour la production de l'ozone; la formation de l'ozone est instantanée. Les produits nitreux prennent naissance beaucoup plus lentement que l'ozone. Moins l'air est chauffé par la décharge obscure, moins il se forme de produits nitreux, sans que la quantité d'ozone en soit modifiée.

L'ozone peut être considéré comme un explosif, étant donné qu'il ne peut pas être soumis à une pression de 7 à 9 atmosphères sans se décomposer et faire explosion. Suivant Jouglet, la nitroglycérine, la dynamite, l'iodure ou le chlorure d'azote et autres substances analogues font explosion au contact de l'ozone, et les propriétés de la poudre ordinaire sont considérablement altérées après six semaines de contact avec l'ozone.

Jean, le chimiste français qui a construit un des premiers ozonisateurs, a observé que l'acide carbonique qu'il faisait passer entre les plaques de verre de son condensateur, se décomposait en oxyde de carbone et oxygène qui était partiellement transformé en ozone. Sir Benjamin Brodie a également été frappé par le fait que l'électrisation de l'air par la décharge obscure ne donnait jamais plus de 20 % d'ozone. Ses expériences assez peu connues méritent d'être citées.

« Il m'a semblé possible de remplacer les 80 % d'oxygène sur lesquels l'effluve n'agit pas, par un gaz inerte et d'arriver ainsi à la transformation complète de l'oxygène en ozone.

« Cette idée a été le point de départ des recherches suivantes. Lorsque l'acide carbonique pur et sec est soumis à l'action de l'électricité dans un tube d'induction, une certaine proportion de ce gaz est décomposée en oxyde de carbone et oxygène. Une partie de ce dernier se retrouve à l'état d'ozone. Différentes expériences ont été instituées en vue de déterminer les conditions les plus favorables à la transformation d'une grande portion de cet oxygène en ozone.

Je suis arrivé à la conclusion que l'ozonisation de l'oxygène était la plus complète lorsqu'un courant rapide d'acide carbonique pur et sec était soumis, à basse température, à l'action de l'électricité. Dans ces conditions, 75 % de l'oxygène formé dans le tube d'induction par la décomposition de l'acide carbonique, pouvaient facilement être convertis en ozone. Mais il était difficile de dépasser cette limite. »

On voit que, déjà en 1871, sir Benjamin Brodie croyait nécessaire d'employer des courants de gaz rapides en vue d'obtenir de bons rendements en ozone. C'est parce que ces conditions ont été négligées, ou n'ont pu être réalisées, que la plupart des ozonisateurs n'ont pu être utilisés pour la production industrielle de l'ozone.

Notons encore que, suivant Berthelot, l'électrisation de l'acide carbonique nous conduit à supposer l'existence de l'acide percarbonique. La substance formée attaque violemment les matières oxydables.

En ce qui concerne l'emploi de l'acide carbonique électrisé pour la fabrication des eaux gazeuses, deux questions doivent être envisagées : celle de l'absorption de l'ozone par l'eau et celle de la formation de l'oxyde de carbone par l'action de la décharge obscure. L'oxyde de carbone paraît ne pas être aussi toxique qu'on le suppose généralement. Gruber a démontré que, passé une certaine limite de dilution, 0,02 ou 0,05 %, l'oxyde de carbone cesse d'être dangereux et que lorsqu'il arrive en cette proportion dans l'organisme humain, il transforme l'hémoglobine oxycarbonée en oxyhémoglobine (1). D'autre part, le professeur Olczewski a prétendu, en 1896, que, en raison du peu de solubilité de l'oxyde de carbone dans l'eau, sa solution serait très probablement inoffensive, et que l'acide carbonique ozonisé pourrait être employé sans inconvénient si, à la sortie de l'ozonisateur, il traversait une solution d'acide chromique.

La vraie difficulté que rencontre l'emploi de l'acide carbonique ozonisé réside dans ce que l'ozone est peu soluble dans l'eau et qu'il se décompose au contact du métal des vases qu'il a à traverser. Le seul résultat obtenu avec l'acide carbonique ozonisé, c'est que l'eau gazeuse renferme un peu plus d'oxygène qu'à l'ordinaire.

L'emploi de l'ozone dans la fabrication de certains parfums artificiels donne de très bons résultats et des bénéfices réels.

Je ne sais jusqu'à quel point l'ozone pourrait être employé dans les brasseries pour la désinfection des vases. Il paraît que les brasseries ont d'excellents moyens pour détruire les ferments qui provoquent la maladie de la bière. Je mentionne cette application possible de l'ozone parce que celui-ci effectue très rapidement la stérilisation.

Il est très peu connu que l'ozone peut être utilisé pour fabriquer du « dégras », produit indispensable pour l'industrie du cuir. L'huile de poisson oxydée, mélangée ou non avec des huiles animales, fournit un article artificiel qui possède toutes les propriétés du « dégras » tout en étant meilleur marché.

Pour le « dégras », comme pour toutes les autres applications de l'ozone, il ne suffit pas de faire passer un courant d'air ozonisé dans la substance à oxyder. Certaines conditions qui ne sont connues que des fabricants doivent être remplies. Il existe une limite d'oxydation qu'il importe de ne pas dépasser.

Pour la fabrication des instruments de musique, il est préférable d'ozoniser le bois, au lieu de le sécher par la méthode traditionnelle qui consiste à le garder pendant longtemps dans des hangars. Les instruments ont alors une belle sonorité et résistent mieux aux variations de température. Le bois traité par l'ozone prend mieux le vernis et sa couleur devient plus agréable.

Il existe en Allemagne deux fabriques dans lesquelles MM. Siemens et Halske ont utilisé l'ozone. Dans l'une, située à Greifenberg (Silésie), l'ozone est employé pour blanchir les toiles ; dans l'autre, située à Kyritz, il est employé pour le blanchiment et le raffinage de l'amidon. Mais l'ozone n'est pas employé seul. Le blanchiment par l'ozone est un mythe. MM. Siemens et Halske obtiennent de bons résultats et à bon compte en faisant agir alternativement sur l'article à blanchir l'hypochlorite de chaux et l'ozone. C'est ce qu'on pourrait appeler le blanchiment au chlorozone, si ce nom n'avait déjà été adopté pour désigner autre chose (2).

(1) Nous voulons bien admettre que l'oxyde de carbone à l'état très dilué n'offre pas de danger sérieux, mais jamais il ne transforme l'hémoglobine oxycarbonée en oxyhémoglobine. C'est un pur *non sens*.

(2) Le « chlorozone » est un produit qui s'obtient en faisant passer simultanément un courant de chlore et d'oxygène dans une solution concentrée de soude caustique. S'il contient du chlore actif, il n'a en revanche rien de commun avec l'ozone.

J'avais l'intention d'introduire en Angleterre le blanchiment de l'amidon par l'ozone. Mais quand je me suis adressé aux fabricants, ils m'ont répondu qu'ils ne fabriquaient que de l'amidon de riz qui est suffisamment blanc. J'ajouterai que les produits amylacés ozonizés se vendent à un prix plus élevé que les produits ordinaires. Dans les fabriques de vinaigre, il y aurait avantage à ozoniser les cuves.

J'ai fait un grand nombre d'expériences sur la décoloration des mélasses, des sirops, etc., par l'ozone, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. L'action est très lente, et par conséquent la décoloration, qui n'est jamais bien marquée, est trop coûteuse.

Les huiles siccatives gagneraient beaucoup à être traitées par l'ozone. Elles deviendraient ainsi plus pâles et plus transparentes, ce qui les rendrait plus propres à la fabrication des vernis etc.

Aux temps de Schönbein, on donnait le nom de « térébenthine ozonisée » à de l'essence de térébenthine fortement agitée à l'air et à la lumière et qui possédait, à cet état, des propriétés décolorantes et oxydantes très prononcées. Schönbein prépara le premier de l'eau oxygénée par l'action simultanée de l eau et de l'air sur l'essence de térébenthine. Je n'ai pas l'intention de discuter la présence ou l'absence de l'ozone dans l'essence de térébenthine aérée. Ce n'est pas de l'air, mais de l'ozone, ou plutôt de l'air ozonisé que je fais passer dans l'essence de térébenthine soit seule, soit additionnée d'eau.

J'obtiens dans ces conditions de l'essence de térébenthine réellement ozonisée, et l'eau à travers laquelle passait le courant d'air ozonisé est, suivant la durée du passage, une solution plus ou moins forte d'eau oxygénée. C'est ainsi que, par l'intermédiaire de l'ozone, nous pouvons préparer de l'eau oxygénée ; mais, en l'absence de térébenthine, l'ozone n'agit point sur l'eau et ne donne pastrace d eau oxygénée. J'ajouterai que je considère l'ozone comme un moyen très avantageux pour la fabrication de l'eau oxygénée. L'ozonization du mélange de térébenthine et d'eau est beaucoup plus énergique que la simple oxydation par l'air.

L'ozone s'est montré comme excellent bactéricide et germicide. En ce moment, une usine est construite aux environs de Paris en vue de stériliser l'eau de Seine par le procédé Tindal et van der Sleen. Le conseil municipal a accordé une concession pour la désinfection pendant trois mois d'une certaine quantité d'eau de Seine par jour. La concession deviendra permanente si l'expérience donne des résultats satisfaisants. On estime que la stérilisation de 5000 litres d'eau de Seine exige un cheval électrique par heure. L'efficacité de la stérilisation de l'eau dépend naturellement de la quantité d'ozone qui peut être obtenue par cheval-vapeur et heure. Si la production n'est que 10 à 12 grammes d'ozone, il n'y a pas lieu de s'attendre à une purification efficace et économique de l eau contaminée.

Comme agent de blanchiment, l'ozone est inférieur au chlorure de chaux et à l'eau oxygénée. A lui seul, il ne blanchit pas les fibres et les tissus. Il n'agit qu'en présence d'autres agents de blanchiment.

Dans une note présentée à l'Académie des Sciences, Wiedemann relate qu'il a construit une usine à Boston dans laquelle il traite par l'ozone 300 barils de whisky par jour. La matière résineuse du whisky disparait complètement après 20 minutes de traitement par l'ozone. Il est évident que, l'amélioration des liqueurs alcooliques étant due à l'action de l'oxygène, le traitement par l'ozone doit produire le même effet en un espace de temps beaucoup plus court. Mais, pour le traitement des liqueurs alcooliques, il faut employer de l'oxygène ozonisé, et non de l'air ozonisé, car la présence même d'une trace de composés oxygénés de l'azote exerce une très mauvaise influence sur la qualité du produit. Il est difficile d'indiquer le mode de traitement le plus approprié aux différentes liqueurs alcooliques. Il est indispensable de tenir compte de la nature des liqueurs et de ne pas traiter de la même manière les vins légers et les vins plus riches, les vins sucrés et les vins secs, etc.

Il est amusant de passer en revue la multitude de combinaisons ingénieuses qui ont été imaginées en vue de vendre, sous le nom d'ozone, différents médicaments, désinfectants, boissons et panacées, dans lesquels l'ozone entre pour très peu de chose ou pour rien. Si le public savait combien l'existence de l'ozone dans différents liquides est précaire, il ne se laisserait certainement pas attirer par le nom sonore d'ozone étalé sur l'étiquette. C'est à croire que le faux ozone est plus en demande et se paye beaucoup mieux que le vrai.

La construction d'un ozonisateur rationnel et utilisable pour la production de l'ozone sur une grande échelle a été l'objet principal de mon travail. Le grand problème, c'est la production économique. Je ne prétends pas l'avoir résolu, mais je crois avoir construit un bon appareil qui répond aux besoins de la fabrication industrielle. Son rendement moyen est d'environ 30 grammes d'ozone par cheval-vapeur et par heure. Bien que ce soit très peu, c'est quelque chose, et je suis sûr que des résultats encore bien meilleurs peuvent être obtenus.

J'espère être à même de publier prochainement de nouvelles données sur cette question dont l'importance pratique n'échappe à personne.

ÉCLAIRAGE. — GAZ. — BITUMES

Sur l'emploi du gaz dans l'éclairage domestique.

Par **M. Vivian B. Lewes.**

(*Journal of the Society of Arts*, Vol. XLV, nos 2301, 2302 et 2303).

I

L'emploi du gaz de houille pour l'éclairage domestique joue un rôle tellement important dans nos ménages, qu'on pourrait s'attendre à ce que la connaissance des principes sur lesquels est basé l'éclairage rationnel soit plus généralement répandue.

Et cependant, il existe peu de questions sur lesquelles il circule des idées plus primitives et plus erronées, non seulement dans le grand public, mais encore parmi ceux qui sont censés avoir fait une étude spéciale du sujet qui nous occupe.

Lorsque, vers le milieu de ce siècle, le législateur tenta pour la première fois de sauvegarder les intérêts du consommateur, il le fit en assignant à la puissance d'éclairage du gaz une certaine valeur type à déterminer par les méthodes photométriques alors en vogue. Cette valeur reçut le nom de « pouvoir éclairant » et était généralement considérée comme exprimant la quantité de lumière devant être fournie pratiquement par le gaz, de même que le pouvoir éclairant obtenu au photomètre avec différents becs était censé représenter la quantité de lumière devant être fournie par ces becs dans les conditions ordinaires.

Ces deux conceptions sont également inexactes. Elles ont été cause de l'état chaotique dans lequel se trouvaient récemment encore la pratique et la théorie de l'éclairage.

Pendant les cinq dernières années, l'idée s'est graduellement fait jour que *pouvoir éclairant* et *effet éclairant* sont deux choses absolument distinctes.

Cette anomalie apparente tient à plusieurs causes. En premier lieu, le pouvoir éclairant n'est qu'un mot technique servant à désigner la quantité de lumière émise par la combustion d'un échantillon donné de gaz, exprimée en bougies normales. Il n'a rien à voir avec l'effet produit lorsque le gaz est consumé dans des conditions différentes de celles où il a été examiné. L'ignorance de ce fait est due à ce que la fonction de l'ingénieur gazier finissait avec la distribution de son gaz, tandis que les méthodes de combustion de celui-ci étaient entièrement laissées au discernement du plombier ou du consommateur. Comme résultat, tandis que l'ingénieur considérait l'accomplissement de ses obligations réglementaires comme but final à réaliser, le consommateur, avec ses notions très vagues sur la signification technique du terme « pouvoir éclairant », s'imaginait que ce terme représentait l'effet éclairant devant être fourni par le gaz.

En effet, lorsque le consommateur se donne la peine de rechercher ce qu'est le gaz à seize bougies qui lui est livré, il apprend que cela signifie que le gaz brûlé dans un bec Argand à raison de 5 pieds cubes par heure émet une lumière égale à seize bougies normales, chacune des bougies consumant 120 grains de spermaceti par heure. Il en tire la conclusion qu'en brûlant son gaz dans un bec Argand à raison de 8 pieds cubes par heure, il obtient le même effet éclairant que s'il avait allumé seize bougies. Mais l'observation lui montre bientôt que ce n'est pas le cas. En distribuant judicieusement les seize bougies dans sa chambre, il obtiendra un effet éclairant de beaucoup supérieur à celui produit par un bec Argand allumé au centre de la chambre. Cet exemple montre bien la différence qui existe entre le pouvoir éclairant et l'effet éclairant.

Dans le premier cas, on a seize centres de lumière, chacun éclairant une portion de la chambre et ne formant pas contraste avec les autres au point de vue de l'intensité. Dans le cas du bec Argand émettant la lumière de seize bougies par une petite surface éclairante, on a un espace brillant au centre de la chambre qui fait paraître relativement sombres les parties environnantes, bien qu'elles soient en réalité éclairées dans une mesure qui paraîtrait suffisante sous le contraste avec l'espace brillant.

Avant d'examiner les facteurs nécessaires pour avoir un éclairage satisfaisant, je crois utile de passer en revue les méthodes photométriques actuellement en usage pour la détermination de la valeur éclairante du gaz. Depuis l'époque où François Marie tenta pour la première fois d'évaluer le pouvoir éclairant de différentes flammes d'après le nombre de plaques de verre fumé nécessaires pour intercepter totalement les rayons, un très grand nombre de méthodes photométriques ont été proposées par différents auteurs. Toutefois, tous les photomètres actuellement employés pour l'examen officiel du gaz datent de 1843, où Bunsen émit pour la première fois l'idée de mesurer

les intensités relatives des sources de lumière en éclairant également les deux côtés d'une feuille de papier huilée au centre, et calculant ensuite les intensités d'après les distances auxquelles les deux sources opposées devaient être placées de l'écran qui les séparait.

La méthode de Bunsen est basée sur le fait que la portion huilée d'une feuille de papier est plus translucide que les parties non huilées. Par conséquent, lorsqu'une source de lumière est placée d'un côté de la feuille, la portion huilée se détache d'une manière très marquée sous forme d'une tache claire sur un fond obscur. Si une autre source de lumière est placée du côté opposé du papier, la portion huilée paraît claire du côté où se trouve la lumière plus intense. En déplaçant les sources de lumière de façon que les deux côtés du papier soient également éclairées, la tache claire disparaît pratiquement. Le disque de Bunsen construit d'après ce principe consiste actuellement en un cercle de papier non ciré placé au centre d'un disque ciré. On prépare ces disques en les fixant sur un axe qui tourne sur lui-même à une très grande vitesse. Une fois les disques en mouvement, on les immerge convenablement dans un vase contenant de la cire dissoute dans un solvant volatil. De cette manière, un petit cercle de papier reste non ciré au centre du disque. Après avoir enlevé l'excédent de solution et laissé évaporer le dissolvant, on retire les disques qui sont prêts pour l'usage.

A côté du disque Bunsen avec un cercle simple, on emploie quelquefois une modification connue sous le nom de disque Leeson ou disque étoile. Dans ce disque, deux pièces de papier sont fixées de deux côtés d'un papier plus épais au centre duquel une pièce a été découpée sous forme d'étoile. Au début, on a éprouvé quelque difficulté avec ce disque en raison de la contraction des feuilles de papier mince. Mais M. Dibdin a surmonté cette difficulté en collant les pièces de papier avec un empois d'amidon très étendu et les faisant sécher sous pression.

Le disque Bunsen présente l'inconvénient que voici : lorsqu'on compare deux sources de lumière de couleurs différentes, il est difficile de saisir le moment où le disque est également éclairé des deux côtés. Avec le disque Leeson, l'inconvénient n'est pas aussi marqué.

Une particularité que l'on rencontre quelquefois en opérant avec les disques les mieux construits, consiste en ce que les résultats numériques obtenus varient suivant qu'on déplace la source de lumière d'un côté ou de l'autre du disque. Cette particularité peut donner lieu à de graves erreurs. Mais en faisant une moitié des essais d'un côté du disque, l'autre moitié de l'autre côté, et prenant la moyenne des deux séries d'essais, l'erreur se trouve pratiquement éliminée. Si, en renversant le disque, on obtient des résultats par trop discordants, le disque doit être rejeté. Il va de soi que la surface du disque doit autant que possible être protégée contre la poussière qui tend à se déposer sur la surface cirée.

Après l'introduction du disque Bunsen, on commença à construire des photomètres de formes différentes. Le premier instrument consistait en une barre de 100 pouces de long, et le disque était fixé dans un cadre qui glissait sur cette barre. A l'une des extrémités de la barre se trouvait la lumière étalon, et à l'autre extrémité on plaçait la lumière à essayer. M. Letheby a placé le disque dans une boîte ouverte des deux côtés aux sources de lumière. Une ouverture est pratiquée dans le couvercle de la boîte pour permettre à l'expérimentateur de voir le disque qui se trouve au centre de l'ouverture entre deux miroirs placés de manière que les deux côtés du disque soient visibles à la fois. Au lieu d'une seule bougie, deux flammes étaient employées, obtenues en brûlant les deux moitiés de la même bougie. Lors de la fabrication, pour faciliter la sortie des bougies de leurs moules, on les fait un peu plus épaisses d'un côté que de l'autre, et pour cette raison, la quantité de spermaceti consumé à mesure que la bougie brûle change d'un moment à l'autre. Mais si l'on coupe la bougie en deux et si on l'allume par le milieu, la combustion s'effectuera, dans une moitié, de l'extrémité la plus mince vers l'extrémité la plus épaisse, et dans l'autre moitié, de l'extrémité la plus épaisse vers l'extrémité la plus mince ; et les différences de diamètre se trouveront ainsi compensées. Les bougies sont suspendues à une petite balance. Les règlements actuels ne reconnaissent comme bougies normales que celles qui consument plus de 114 et moins de 126 grains de spermaceti par heure. M. Letheby a aussi réduit la longueur de la barre de 100 à 60 pouces, ce qui constitue un avantage ou un désavantage suivant l'état de l'atmosphère.

Sur une barre de 100 pouces, le déplacement du disque pour un changement de pouvoir éclairant est beaucoup plus considérable que sur une barre de 60 pouces, et, pour cette raison, la longueur plus grande est un avantage. En revanche, par un temps brumeux ou dans une atmosphère contenant une grande quantité de matière en suspension, l'interception de la lumière par l'atmosphère croîtra en raison directe de la longueur de la barre. Mais si l'étalon et la lumière à examiner ont à peu près la même valeur, l'erreur de ce chef sera considérablement réduite, et les résultats seront plus exacts avec une barre de 100 pouces.

Le « photomètre fermé » d'Evans a été introduit en 1858. Il se composait d'une grande boîte renfermant les bougies et la lumière à essayer et différait des autres photomètres « à barre libre », en ce que le disque était fixe et les bougies étaient montées sur une balance qui pouvait être déplacée au moyen d'une corde sans fin. Ce photomètre était destiné aux essais à l'air libre, et son introduction dans les chambres photométriques était une erreur, étant donné que le manque de

ventilation et l'effet calorifique des parois de la boîte sur la plus grande flamme faisaient pencher les résultats en faveur de cette dernière. Cet inconvénient a été en partie écarté par l'amélioration de la ventilation aux deux extrémités de la boîte, et tout à fait supprimé dans le « photomètre à tour » ; mais là où il est possible d'avoir une chambre obscure, le photomètre « à barre libre » est incontestablement le meilleur, vu que le moindre changement dans l'accès d'air à la flamme modifie la combustion et exerce une influence correspondante sur la lumière émise Comme ses effets se manifestent sur la plus petite flamme dans une proportion plus considérable que sur la plus grande, les résultats ne sont pas sûrs.

La question de la lumière-étalon pour photomètres ayant déjà fait l'objet d'une conférence spéciale, je me bornerai à énumérer les méthodes proposées pendant les quarante-cinq dernières années, et à indiquer l'état actuel de nos connaissances sur ce sujet.

La bougie a été reconnue comme étalon légal depuis son introduction par Bouguer comme unité de lumière, mais les résultats qu'elle fournit dans la pratique sont loin d'atteindre à la précision scientifique qui devrait prévaloir. Puisque l'étalon lui-même donne des résultats inexacts, le perfectionnement des autres parties de l'appareil est de peu d'utilité. Les bougies de cire ont été pour la première fois prescrites pour l'examen du gaz en 1850. Avant cette date, la nature des bougies à employer n'était pas précisée. En 1866, les bougies de cire ont été remplacées par des bougies de spermaceti, de six à la livre et brûlant chacune 120 grains de spermaceti par heure. La lumière fournie par ces bougies était un peu plus grande que celle fournie par les bougies de cire, quatorze bougies de spermaceti étant égales à seize bougies de cire. Le spermaceti pur ne pouvait être employé dans la pratique grâce à sa texture cristalline et son peu de cohésion. En conséquence, le spermaceti était mélangé à quatre ou cinq parties de cire d'abeille et de grands soins étaient nécessaires pour obtenir un mélange homogène et de composition constante. Mais c'est surtout la mèche qui est le point le plus faible des bougies-étalons. La moindre variation dans la texture des fibres ou dans la manière dont elles ont été traitées suffit pour modifier considérablement la lumière émise par la bougie.

Toutes les commissions qui ont été nommées pour étudier la question de la lumière-étalon ont été unanimes à constater que la bougie de spermaceti ne saurait en aucune manière être considérée comme un étalon sûr. Néanmoins, la bougie se maintient comme unité légale, en grande partie grâce à sa commodité et à la difficulté de trouver un autre étalon aussi facile à construire et plus sûr.

Pour parer aux inconvénients de la bougie de spermaceti, on a tenté des efforts louables, mais qui sont restés inefficaces. On a prescrit tout d'abord d'allumer la bougie au moins dix minutes avant de commencer l'essai ; au bout de ce temps, la mèche devait présenter un point incandescent à l'extrémité d'une légère courbe. C'était à partir de ce moment que la bougie était censée brûler d'une manière normale. Plus tard, il a été ordonné de rejeter tous les essais dans lesquels la consommation de spermaceti était supérieure à 114 grains par heure. En 1889, les fonctions relatives des bougies et de leurs mèches ont été clairement définies, et l'observateur a été engagé à employer une nouvelle bougie pour chaque essai. En 1894, des règlements minutieux ont été promulgués en vue d'assurer autant que possible l'uniformité des bougies-étalons en apportant un soin spécial au choix des matériaux et au traitement des mèches et du spermaceti.

Malgré toutes ces précautions, la bougie reste un étalon peu satisfaisant, et, pour cette raison, d'autres étalons ont été proposés de temps en temps parmi lesquels on peut mentionner la lampe Keate introduite en 1869.

En consumant de l'huile de spermaceti au taux de 925 grains par heure avec une flamme de deux pouces de hauteur, cette lampe fournissait une lumière égale à seize bougies. La lampe Keate a été modifiée par M. Sugg qui l'a munie d'une plaque ressemblant à la plaque Methven. Ainsi modifiée, elle donnait des résultats plus constants que les bougies, mais les services qu'elle rendait n'étaient pas assez bons pour en assurer l'adoption.

En France, l'étalon adopté est la lampe Carcel datant de 1800 et brûlant de l'huile de colza raffinée au taux de 42 grammes par heure, la lumière émise étant égale à celle de neuf bougies anglaises et demie. L'étalon inventé par M. Hefner Alteneck en Allemagne consiste en une lampe brûlant des vapeurs d'acétate d'amyle ; la mèche est contenue dans un tube en maillechort de 8 millimètres de diamètre et de 25 millimètres de hauteur et est réglée de manière à donner une flamme haute de 40 millimètres. Cette lampe devait fournir une lumière égale à celle d'une bougie, mais Dibdin a trouvé que la flamme devait être augmentée en hauteur pour donner une lumière égale à celle émise par l'écran Methven par bougie. Le grand inconvénient de cet étalon réside dans la couleur rouge de la flamme qui rend difficile la comparaison des intensités lumineuses. Un autre étalon a été proposé par M. Violle. Il consistait à employer comme unité la lumière émise par un centimètre carré de platine en fusion. Cet étalon est trop peu pratique pour l'usage courant.

L'écran Methven, introduit pour la première fois en 1878, est un des étalons les plus commodes qui aient été proposés. Actuellement, il est beaucoup employé dans les usines à gaz. Il se

compose d'une plaque métallique verticale fixée devant un bec « London Argand ». Cette plaque est munie d'une ouverture fermée par une plaque d'argent. Celle-ci est percée d'un trou de dimensions telles que la lumière qu'il laisse passer soit égale à celle fournie par deux bougies de spermaceti, la flamme du gaz étant haute de 3 pouces. L'obtention d'une lumière constante avec une petite portion d'une flamme de gaz n'est possible que dans certaines limites, et, bien que ces limites soient compatibles avec le pouvoir éclairant du gaz de Londres, il est préférable d'augmenter la constance de la lumière en employant une ouverture de dimensions plus petites et en carburant le gaz avec du pentane.

L'étalon proposé en 1877 par M. Vernon Harcourt marque une importante innovation. Le brûleur se compose d'un tube de laiton long de 4 pouces et de 1 pouce de diamètre. L'extrémité supérieure du tube est fermée par une pièce de laiton d'un demi-pouce d'épaisseur et percée d'un trou circulaire d'un quart de pouce de diamètre. Un cylindre de verre, de 6 pouces de hauteur et de 2 pouces de diamètre, entoure le tube, l'extrémité supérieure du cylindre de verre se trouvant au même niveau que le haut du brûleur. A 62 mm. 5 au-dessus du brûleur est tendu un fil de platine de 2 ou 3 pouces de longueur et de 0 mm. 6 d'épaisseur. L'air carburé par le pentane passe par un petit compteur à gaz et ensuite par un régulateur qui débite un demi-pied cube de gaz par heure. La hauteur de la flamme est telle que la flamme, semble toucher au fil de platine sans le dépasser. Le fil est fixé juste au-dessus de la flamme et s'étend à un demi-pouce de chaque côté de celle-ci.

Pour ce bec on emploie un gaz spécial que l'on prépare en mélangeant, dans un gazomètre, de l'air et du pentane liquide dans la proportion de 1 pied cube d'air pour 3 pouces cubes de pentane. On extrait le pentane du pétrole léger que l'on fait distiller une fois à 60°, une autre fois à 55° et encore deux fois à 50°. Il ne doit que très faiblement colorer l'acide sulfurique fumant, lorsqu'on l'agite avec le vingtième de son poids de celui-ci pendant cinq minutes. La densité à l'état liquide doit être de 0,62 à 0,63 à 62° F. Le liquide doit se volatiliser à la température ordinaire sans laisser de résidu lorsque sa tension de vapeur n'est pas inférieure à 7 mm. 5 de mercure. Sa densité de vapeur par rapport à l'air ne doit pas être inférieure à 2,47 ni supérieure à 2,53.

Le principal inconvénient réside en ce que le facteur personnel exerce une influence considérable sur cette unité de lumière. Il est très difficile pour deux observateurs de fixer la flamme à la même hauteur au moment où celle-ci se trouve influencée par les vibrations et les courants d'air.

Après toutes les tentatives d'obtenir un bec-étalon capable d'émettre une lumière constante de faible intensité, l'opinion commence à gagner du terrain qu'il est préférable d'employer une lumière-étalon à peu près voisine de celle fournie par la flamme qui subit l'épreuve. Pour répondre à ce besoin, M. Dibdin a construit un Argand à pentane de dix bougies brûlant du pentane ou un mélange de vapeur de pentane et d'air semblable à celui qui est employé pour l'étalon Harcourt. Le bec donne une flamme pleine dont le haut est coupé par un écran de manière à ce que la flamme ait une hauteur fixe. En raison de la constance des résultats qu'il fournit, de la facilité de manipulation et du peu d'influence qu'exercent sur lui les causes externes, ce bec a été recommandé comme étalon par la commission photométrique de 1891-1894 ; mais son introduction à la place des bougies n'a pas encore fait de grands progrès.

Pendant les essais de pouvoir éclairant, le gaz de houille doit toujours être brûlé à un taux défini — 5 pieds cubes à l'heure — et ce taux est bon dans certaines limites de pouvoir éclairant ; mais si le pouvoir éclairant descend au-dessous de quinze bougies et demie, les résultats s'en trouvent considérablement modifiés.

La hauteur de la flamme est aussi un facteur important, étant donné que les dimensions du verre sont calculées pour fournir exactement la quantité d'air nécessaire pour une flamme de 3 pouces. Si l'on emploie une flamme plus courte, la combustion est trop complète et les résultats obtenus sont au-dessous de la vérité. Par contre, si le gaz est plus riche et la flamme plus longue, les résultats seront également faux, attendu qu'une quantité insuffisante d'air a été fournie à la flamme.

On voit que photomètres et étalons laissent également beaucoup à désirer. En même temps, le principe même sur lequel est basée la photométrie recèle une source d'erreur :

Lorsque les éloignements respectifs de la flamme à essayer et de l'étalon sont telles que le disque se trouve éclairé également des deux côtés, on trouve le pouvoir éclairant en prenant le rapport qui existe entre les carrés des distances qui séparent les sources de lumière du disque. La loi dont procède cette méthode peut être formulée comme il suit : « Le milieu traversé par la lumière étant transparent, les intensités d'éclairement qu'un point lumineux peut produire sur une surface blanche sont en raison inverse des carrés des distances ».

Il est évident que cette loi ne sera absolument exacte que si la source de lumière est un point. Or, dans toutes les opérations photométriques, la source de lumière à mesurer a une superficie de 1 à 4 pouces carrés, tandis que la bougie étalon présente une superficie beaucoup plus petite. A première vue, ce fait semble recéler une source d'erreur très grave. Mais, lorsqu'on calcule ma-

thématiquement l'étendue de cette erreur, on trouve qu'elle est minime en comparaison des erreurs dues aux photomètres mal construits et aux étalons défectueux. Tant que l'étalon et la lumière à examiner se trouvent à une distance convenable de l'écran, l'erreur introduite par l'emploi d'une surface plus ou moins grande à la place d'un point lumineux est extrêmement petite et n'exerce pas d'influence appréciable sur le résultat. Mais, à partir du moment où la distance entre le disque et l'une ou l'autre des sources de lumière a été réduite à 7 pouces, l'erreur croît avec une rapidité tellement grande que les résultats n'ont plus aucune valeur. C'est encore pour cette raison qu'il est préférable de déterminer le pouvoir éclairant d'une flamme à l'aide d'un étalon autant que possible de même dimension qu'elle, attendu que, dans ce cas, l'erreur due à ce facteur se réduit au minimum. Ceci constitue un argument important en faveur de l'adoption de l'étalon Dibdin.

L'emploi de la loi des carrés inverses a été de temps à autre attaqué, mais il est incontestable que sous les réserves mentionnées plus haut, cette loi peut être utilisée en toute sécurité pour la photométrie pratique. Cependant, il ne faut pas oublier que, la source de lumière n'étant ni un point, ni une surface uniformément lumineuse, la quantité de lumière qu'elle émet doit varier considérablement avec l'angle d'incidence des rayons, fait qui a été signalé il y a quelques années par M. Dibdin.

Il est encore à remarquer que le photomètre indique l'intensité relative des rayons directs seulement, toutes les précautions étant prises pour exclure la lumière réfléchie. Par contre, dans l'éclairage d'une chambre, la lumière réfléchie des murs et du plafond joue un rôle important, et la quantité de lumière réfléchie par un objet éclairé varie avec l'angle sous lequel les rayons le frappent. Il en résulte que si le photomètre donne la valeur éclairante des rayons directs tombant sur des surfaces qui se trouvent dans le même plan horizontal que la source de lumière elle-même, il ne nous dit absolument rien en ce qui concerne la valeur combinée de la lumière directe et de la lumière diffuse jetées sur notre livre ou sur notre bureau de travail à des angles qui varient de 45 à 90° au-dessous de la flamme.

Les rayons directs sont ceux qui, émis par la source lumineuse, tombent directement sur l'objet éclairé, tandis que la lumière diffuse se compose de rayons qui ont été réfractés par le passage à travers des milieux de densités différentes. Comme le photomètre ne s'occupe que de la source primaire d'éclairage et ne tient compte que des rayons envoyés dans un plan horizontal, il est absurde de supposer que les données photométriques ainsi obtenues puissent avoir une valeur quelconque au point de vue de l'effet éclairant qui est obtenu dans la pratique.

Les becs ordinairement employés pour l'éclairage domestique par le gaz de houille appartiennent aux types suivants : Argand, bec à flamme plate, bec régénérateur, bec à incandescence. L'argand de Londres peut être considéré comme représentant le premier type, l'« union jet » et le « batswing » le deuxième, le Wenham, le Siemens et le Cromartie représentent le troisième, enfin le Welsbach et le Sunlight le quatrième. Tous ces becs ont été essayés avec le plus grand soin sur le photomètre radial de Dibdin dans une chambre obscure, tous les objets ayant été noircis au préalable, de manière à assurer l'absorption de tous les rayons qui ne tombent pas sur le disque. Le tableau suivant donne les résultats obtenus exprimés en bougies par pied cube de gaz et à des angles variant de 0 à 90°.

TABLEAU I

POUVOIRS ÉCLAIRANTS DE DIFFÉRENTS BECS A DES ANGLES VARIANT DE 0 A 90°
(BOUGIES PAR PIED CUBE DE GAZ)

Angles	Noms des becs						
	London Argand	Union jet		Batswing		Régénérateur	Bec à incandescence
		N° 5	N° 7	N° 5	N° 7		
Horizon	3,2	1,67	2,09	1,90	2,43	3,4	16,6
10°	3,19	1,67	2,08	1,84	2,42	4,8	16.6
20°	3,07	1,55	2,03	1,73	2,38	5,3	16,1
30°	2,72	1,45	1,88	1,61	2,25	5,8	11,1
40°	2,38	1,40	1,64	1,47	2.18	6,0	8,8
45°	2,18	1,30	1,50	1,38	2,12	6,2	8,0
50°	2,12	1,27	1,50	1,38	2,05	6.5	6,6
60°	1,20	1,23	1,50	1,30	2,07	6,7	2,0
70°	illisible	1,23	1,37	1,23	2,00	7,7	illisible
80°	—	0,76	1,25	0,76	1,75	8,0	—
90°	—	0,30	0,87	0,76	1,37	8,0	—

Dans une chambre ordinaire, les becs de gaz sont arrangés de manière à être au-dessus de la

ligne visuelle, pour ne pas irriter les yeux, et la plus simple observation nous montre que la lumière qui tombe sur le livre que nous lisons ou sur la page que nous écrivons vient d'une source de lumière qui se trouve à un angle de 40 à 90° au-dessus de l'objet éclairé. C'est donc la lumière fournie par le bec sous ces angles qui constitue le facteur important de l'éclairage domestique.

L'inspection du tableau ci-dessus fait ressortir du coup l'infériorité du « London argand », étant donné que, sous un angle de 60°, il est dépassé au point de vue de son pouvoir éclairant même par le petit bec à flamme plate. La faveur dont jouit celui-ci dans le public se trouve donc pleinement justifiée, tant qu'on n'a le choix qu'entre ces deux types de becs. Mais lorsqu'on passe au bec régénérateur et au bec à incandescence, on trouve que celui-ci, malgré son écrasante supériorité pour les rayons horizontaux, égale le bec régénérateur sous l'angle de 30°, tandis que, au-dessous de 60°, il est inférieur même au bec à flamme plate. Pour l'éclairage d'une pièce, en général, le bec régénérateur est supérieur à tous ses compétiteurs. Égal au « London Argand » pour les rayons horizontaux, il gagne graduellement de pouvoir éclairant à mesure que l'angle s'abaisse et jette de la lumière à flots sur la table qui se trouve juste au-dessous de lui.

Comme il a déjà été dit, ces résultats ont été obtenus dans une chambre obscure dont tous les objets ont été noircis pour éviter la refléxion de la lumière. Ils ne représentent donc que les rayons directs, sans tenir compte des rayons réfléchis. On pourrait objecter que, dans le cas des becs à incandescence, la lumière réfléchie par les portions très éclairées de la pièce compensera la perte de rayons directs qui se produit de haut en bas. Pour déterminer jusqu'à quel point cette objection est justifiée, une nouvelle série d'essais a été faite à des angles allant jusqu'à 45° au-dessus et 45° au-dessous de la ligne horizontale, d'abord dans une chambre obscure, et immédiatement ensuite, avec le même manchon, dans une pièce avec un plafond blanc et des murs clairs. Voici les résultats obtenus :

TABLEAU II

BOUGIES PAR PIED CUBE DE GAZ

Angles	Pièce avec murs et plafond noircis	Pièce avec murs et plafond clairs
45°	8,75	11,23
40°	9,72	11,80
35°	11,28	13,26
30°	12,25	14,90
25°	13,22	15,01
20°	13,60	15,30
15°	14,58	15,53
10°	14,97	15,71
5°	14,97	16,13
Horizon	14,97	16,34
5°	14,58	16,34
10°	13,60	15,93
15°	12,43	14,30
20°	11,28	13,26
25°	10,69	12,60
30°	9,70	11,23
35°	7,78	10,21
40°	6,22	9,19
45°	5,05	8,60

On voit que, dans ces expériences, le manchon employé a développé un pouvoir éclairant un peu inférieur à celui du manchon employé dans la précédente série d'expériences. Mais comme c'est le même manchon qui a été employé dans la chambre obscure et dans la chambre ordinaire, les résultats obtenus peuvent être considérés comme indiquant exactement l'effet dû à la reflexion pour cette source particulière de lumière. Etant très intense, cette source produit de ce chef un effet éclairant plus considérable que ne produiraient les sources d'intensité moins grande.

Dans le plan horizontal, l'augmentation de l'effet éclairant, par suite réfléchissant, est relativement faible, et ne s'élève qu'à 9 %, tandis que, à un angle de 45° au-dessus de la ligne horizontale, la réflexion augmente l'éclairage de 28 % et à 45° au-dessous de l'horizontale, l'accroissement de l'effet éclairant par la réflexion n'atteint pas moins de 70 %. Ce résultat n'a rien d'extraordinaire si l'on considère de combien le pouvoir réfléchissant d'un plafond blanc est supérieur à celui d'un parquet. La différence est encore plus grande dans une chambre garnie d'un mobilier foncé et de tapis.

Avec des sources de lumière de faible intensité et dans une pièce de dimensions moyennes, l'augmentation de l'effet éclairant par la réflexion est à peu près négligeable. Dans une expérience faite avec le « London Argand », dans les mêmes conditions qu'avec le manchon incandescent, il a été constaté que l'augmentation due à la réflexion par les murs clairs et

le plafond blanc n'était que de 3 % sur la ligne horizontale et de 1 % à un angle de 45°. Pour parer à cet inconvénient, on se sert de réflecteur et de globes de construction spéciale. J'y reviendrai plus loin.

Il résulte de ces expériences que, pour éclairer une table, un bec régénérateur placé juste au-dessus d'elle donne les meilleurs résultats. Si l'on cherche à obtenir l'éclairage général de la pièce, on peut employer les manchons incandescents, mais il faut les fixer aux murs et non au plafond.

Tout en admettant l'utilité des observations photométriques dans un plan horizontal pour fixer légalement la qualité du gaz d'éclairage fourni à une ville, je crois que le temps est venu de reconnaître que les valeurs ainsi obtenues sont inutiles en tant qu'indication sur la quantité de lumière que le consommateur peut s'attendre à tirer de son gaz.

Le gaz dit « à 16 bougies » qui est fourni à la ville de Londres peut développer dans un plan horizontal un pouvoir éclairant de 8 à 80 bougies, suivant la nature du bec employé, tandis que, aux angles auxquels l'éclairage des pièces a lieu généralement, les variations du pouvoir éclairant sont encore plus frappantes. Avec la plupart des brûleurs, la lumière émise à un angle de 45° reste à peu près constante jusqu'à un angle de 60°, et je crois que ce serait un progrès réel que de faire toujours les observations photométriques sous un angle de 45° au lieu de les faire dans un plan horizontal qui donne des résultats trompeurs.

Ceci est une des causes de la non-concordance des pouvoirs éclairants, mais il existe encore d'autres facteurs, moins tangibles, que je crois nécessaire d'énumérer.

La dimension de la source de lumière exerce une influence importante sur l'effet éclairant. Si une grande flamme plate de gaz de houille et une petite flamme intense de gaz de pétrole riche en acétylène de même pouvoir éclairant sont placées à des distances égales d'une tige, et si les ombres de la tige sont reçues sur un écran blanc, on voit que l'ombre due à la grande flamme a des bords estompés, tandis que l'ombre produite par la petite flamme est nettement définie. Il en résulte que bien que l'intensité de l'ombre soit la même dans les deux cas, la première frappe beaucoup moins l'œil que la seconde, et, pour cette raison, l'effet éclairant de la grande flamme est meilleur que celui de la petite. En outre, plus la surface qu'émet une quantité déterminée de lumière est grande, plus l'intensité lumineuse par unité de surface est petite, et plus facilement la lumière est supportée par l'œil. Par contre, plus la source de lumière est petite et plus elle est intense, plus le contraste est grand entre l'espace brillamment éclairé au voisinage de la lumière et les portions faiblement éclairées du restant de la chambre qui, à l'œil fatigué par l'intensité de la lumière centrale, paraissent plongées dans l'obscurité.

Le meilleur mode d'éclairage pour les pièces habitées d'une maison consiste incontestablement à placer la source de lumière bien au-dessus du plan visuel et à l'avoir suffisamment intense pour inonder la pièce d'une lumière douce. Les becs régénérateurs à ventilation, fixés au plafond, répondent parfaitement à ces exigences et constituent à la fois le mode d'éclairage le plus sain et le meilleur qui puisse être employé pour nos salles à manger et nos salons. Mais cette appréciation ne s'applique qu'aux becs à ventilation, car les autres formes de becs régénérateurs dégagent trop de chaleur pour pouvoir être employés dans des pièces de dimensions moyennes.

Là où pour une raison quelconque il est impossible d'employer des becs à ventilation, il faut chercher autant que possible à subdiviser la source de lumière. De même que 16 bougies disséminées dans une pièce donnent un éclairage beaucoup plus effectif qu'un bec argand à seize bougies brûlant au centre de la pièce, de même, dans un grand espace, vingt flammes à quatorze bougies produisent un meilleur effet que dix flammes à vingt-huit bougies, et ces dernières dépassent, au point de vue de l'effet éclairant, une source unique de 280 bougies.

Lorsqu'on désire employer des sources de lumière petites mais intenses, comme les manchons à incandescence ou la flamme d'acétylène, il est nécessaire, non seulement pour augmenter l'effet éclairant, mais encore pour préserver la vue, d'assurer la diffusion de l'intensité lumineuse sur une surface plus grande qui devient alors elle-même une source de lumière. J'y reviendrai quand je parlerai des différentes formes de globes actuellement en usage.

L'effet éclairant étant dû, non pas à un facteur unique, mais au concours d'au moins quatre facteurs dont chacun peut varier avec l'espace à éclairer et avec la source de lumière, il ne saurait être calculé *a priori*, même approximativement, et ne peut qu'être mesuré directement dans chaque cas. Des instruments ont été construits à cet effet par MM. Preece, Mascart, Trotter, Sugg et autres, et à l'aide de ces instruments de précieuses données ont été obtenues. Mais jusqu'à présent nos connaissances sont encore trop incomplètes pour permettre de formuler une loi définie.

Tout récemment, d'intéressantes expériences ont été faites par le commandant G. K. Scott Moncrieff sur la valeur de différents becs pour l'éclairage des baraquements militaires et d'autres constructions analogues. Il prend pour point de départ le fait que la lumière égale à 0,2 bougie est suffisante pour tout travail qui pourrait être fait après la tombée de la nuit. Les expériences

ont été faites dans une chambrée de caserne longue de 40 pieds et large de 20 pieds. La source de lumière a été fixée à la hauteur de 8 pieds au-dessus du plancher et l'éclairage dans un plan horizontal a été déterminé à la hauteur de 2 pieds au-dessus du plancher à l'aide d'un photomètre spécialement construit. La hauteur de 2 pieds a été prise comme le niveau le plus bas auquel un homme assis sur une caisse ou dans un hamac puisse tenir un livre en le lisant, et l'espace qui, dans ce plan, avait un éclairage de 0,2 bougie et au-dessus était considéré comme suffisamment éclairé. Voici les résultats obtenus :

TABLEAU III

ÉCLAIRAGE D'UNE CHAMBRE DE BARAQUEMENT, DE 40 PIEDS SUR 20, A LA HAUTEUR DE 2 PIEDS AU-DESSUS DU PLANCHER

Noms des becs	Consommation totale de gaz (Pieds cubes par heure)	Eclairage
2 becs Bray	16	Chambre entière insuffisamment éclairée. Impossible de lire à une distance de 6 pieds au-dessus de la lampe.
2 becs à flammes plates, avec capuchons	4,4	Le quart environ de l'espace utile éclairé.
2 becs Stott-Thorpe	18	Les $\frac{8}{10}$ de l'espace utile efficacement éclairés.
2 becs d'atelier Sugg	16	Le quart environ de l'espace utile efficacement éclairé.
Bec régénérateur Siemens	11	Chambre entière éclairée.
Bec régénérateur Deimel	9	Les deux tiers de l'espace utile efficacement éclairés.
2 becs Schulke	10	La totalité de l'espace utile éclairé.
Welsbach à incandescence, avec réflecteur conique glacé	4,3	Chambre entière brillamment éclairée.

Les résultats de ces expériences peuvent être résumés comme il suit :

1° L'éclairage par le bec Bray n° 5, tout en consommant une grande quantité de gaz, est tout à fait inefficace.

2° Cependant, pour les baraquements, les becs Bray ordinaires peuvent être utilisés à condition d'être munis de capuchons et d'être groupés comme dans le système Stott-Thorpe. Dans quelques cas, cet arrangement peut nécessiter une dépense exagérée de gaz, mais l'éclairage est bon.

3° Pour les salles de lecture, les locaux affectés au officiers et aux sous-officiers, ainsi que pour les autres bâtiments accessoires, le bec à incandescence est la meilleure source de lumière.

4° Pour les locaux où la source de lumière doit être placée à une certaine hauteur, comme dans les gymnases, les églises, etc., les becs régénérateurs donnent des résultats très satisfaisants.

Chaque intérieur exige un éclairage spécialement adapté au but auquel il est destiné. Pour une salle à manger, la lampe doit envoyer un flot de lumière douce sur la table et en même temps éclairer suffisamment le reste de la pièce. Dans une chambre de travail, il faut avoir une forte lumière locale sur le bureau, et le reste de la chambre peut rester dans la pénombre, tandis qu'un salon exige un éclairage uniforme qui mette en lumière les tableaux et les corniches ainsi que les tables et le parquet.

Dans tous les cas, la source de lumière doit être placée bien au-dessus de la ligne visuelle et, à mon avis, rien ne saurait convenir mieux à l'éclairage des salles à manger et des chambres habitées que le bec régénérateur à ventilation. Les becs à incandescence sont le mieux placés quand ils sont fixés au mur. Je n'oserai pas recommander un mode d'éclairage pour les chambres à coucher. Il est d'ailleurs probable que la commodité qu'offrent les becs à flammes plates pour chauffer les fers à friser et autres objets de toilette, leur assurera pendant longtemps encore la suprématie sur tous les autres becs.

II

L'histoire de nos industries nous montre toujours la grande utilité de la concurrence, et nulle part ce fait n'est aussi patent que dans l'utilisation du gaz pour l'éclairage. Depuis 1820, époque à laquelle Nielson, de Glasgow, découvrit le principe du bec dit « union jet » et donna au monde une méthode facile et en même temps bien efficace d'utiliser le gaz de houille nouvellement fabriqué, jusqu'à ces derniers temps, le gaz était consumé par des méthodes qui avaient paru satisfaisantes à nos grands-pères. Très probablement, ces méthodes n'auraient pas été modifiées jusqu'à

nos jours, si l'électricité n'avait apparu comme concurrent du gaz et n'avait inspiré une terreur salutaire à tous ceux qui étaient intéressés à l'industrie du gaz d'éclairage. Il est vrai que des germes de méthodes plus perfectionnées d'éclairage au gaz avaient déjà été semés bien avant l'apparition de l'éclairage électrique, mais les conditions n'étaient pas encore favorables à leur développement, et ce n'est que sous la poussée de la nécessité absolue de combattre les incursions de l'électricité que de nouvelles méthodes ont été adoptées pour augmenter le rendement lumineux du gaz.

Au commencement de la deuxième moitié de ce siècle, le docteur Franklaud a déjà fait ressortir que le chauffage préalable de l'air nécessaire à la combustion du gaz augmentait merveilleusement l'intensité lumineuse de la flamme, mais ce n'est qu'après les travaux de Siemens, Clarke et autres que nous avons eu les becs régénérateurs ou récupérateurs qui marquent incontestablement un des progrès les plus importants qui aient jamais été réalisés dans l'utilisation hygiénique du gaz.

Le fait que l'éclat d'une flamme de gaz est déterminée par le nombre de particules de carbone mis en liberté à l'intérieur de la flamme et par la température à laquelle ces particules de charbon sont chauffées, indique clairement que l'intensité lumineuse d'une flamme ne peut être augmentée qu'en augmentant le nombre de particules de carbone ou en élevant leur température. On réalise le premier but par l'enrichissement du gaz en hydrocarbures éclairants, et le second par la régénération de la chaleur. Il semble peu probable que les résultats déjà obtenus dans cette voie puissent notablement être améliorés, étant donné que, quelque parfaite que soit la carburation du gaz, on ne saurait dépasser ni même égaler les résultats fournis par l'acétylène, et que le rôle de la régénération se trouve forcément limité par la résistance des matériaux dont sont fabriqués les becs.

Cet état des choses a déterminé les inventeurs à chercher des méthodes par lesquelles l'émission de la lumière par le gaz de houille pût être obtenue autrement que par l'incandescence des particules de carbone contenues à l'intérieur de la flamme. En substituant aux particules de carbone des particules de substances plus susceptibles d'émettre de la lumière aux températures élevées, on est arrivé graduellement à l'éclairage par l'incandescence qui marque une nouvelle ère dans l'histoire du gaz de houille.

Nos systèmes actuels d'éclairage au moyen de manchons incandescents sont les résultats de bien des années de labeur et de désappointements que le succès n'est venu couronner que fort tard Depuis le jour où, en 1835, Talbot avait constaté pour la première fois qu'une pièce de papier buvard trempée dans une solution de chlorure de calcium et incinérée dans la flamme d'une lampe à alcool laisse une trame de cendre blanche qui donne une lumière très brillante, même dans une flamme de faible intensité, depuis ce jour jusqu'à la date d'adoption des derniers modèles du manchon Welsbach, il y a eu des milliers d'échecs et des tentatives obstinées dont l'histoire ne sera probablement jamais écrite.

Le fait que tout corps solide chauffé à une température convenable est capable d'émettre de la lumière était connu depuis longtemps, et ce fait a trouvé son expression la plus caractéristique dans la lumière de Drummond obtenue en chauffant un bloc de chaux vive dans la flamme du chalumeau oxhydrique. Mais la quantité de matière solide à chauffer était tellement grande que la chaleur de la flamme oxhydrique était nécessaire pour la porter à l'incandescence. On a reconnu peu à peu qu'un manchon composé de filaments minces de chaux ou de magnésie pouvait rendre le même service que le bloc de chaux, mais avec cet avantage que, pour le porter à l'incandescence, la flamme du gaz ordinaire convenablement alimentée d'oxygène suffit amplement. Ce principe a été réalisé dans le manchon Clamond qui est peut-être le premier manchon d'oxyde ayant eu une existence industrielle.

Le manchon Clamond, qui figurait à l'exposition du Palais de Cristal en 1882 et 1883, consistait en une corbeille composée de fils de magnésie calcinée. Il était préparé à l'aide d'un mélange d'hydrate de magnésium et d'acétate de magnésie délayé dans l'eau de manière à former une pâte ou une crême. Après avoir donné à la pâte la forme voulue au moyen de moules, on faisait sécher le manchon et on le calcinait. L'acétate de magnésie entrait en fusion partielle et favorisait l'agglomération des particules de magnésie résultant de la déshydratation, par la chaleur, de l'hydrate de magnésium. Le manchon était placé, le sommet en bas, dans une petite cage de fil de platine et un mélange de gaz et d'air y était dirigé au moyen d'un brûleur renversé.

Bien avant l'invention de Clamond, Lewis avait imaginé un manchon composé de fils de platine minces qui, chauffé à l'incandescence par un courant de gaz mélangé d'air, donnait pendant un certain temps un éclairage très brillant ; mais la diminution rapide de sa puissance lumineuse avait été un obstacle fatal à son application industrielle. Cette détérioration du manchon était due à la formation sur les fils de platine d'un enduit composé, en partie, de carbure de platine résultant de l'action des hydrocarbures de la flamme sur le métal, en partie de métaux différents résultant de la décomposition des dérivés métalliques du carbonyle dont le gaz contient toujours de petites quantités. Plus récemment, le même obstacle a fait échouer la tentative qui,

au début, semblait promettre beaucoup, d'utiliser des fils minces de platine irridié pour la préparation de manchons incassables.

En laissant ces précurseurs de nos systèmes modernes d'éclairage par l'incandescence, nous arrivons en 1886 au système Welsbach de manchons incandescents qui, après 9 ans de luttes et d'efforts, a fini par obtenir un succès considérable et bien mérité.

[L'auteur procède ensuite à la description des divers brûleurs et manchons utilisés dans l'éclairage par incandescence. Cette partie de la conférence de M. Lewes a déjà été résumée ici même (1).]

III

Bien que le gaz de houille soit le producteur de lumière dont l'utilisation présente le plus de facilité, son emploi est limité aux villes assez grandes pour posséder des usines spéciales où on le fabrique. Dans les villages, c'est encore à l'huile végétale, au pétrole ou à la bougie que l'on a recours pour l'éclairage des rues ou des maisons.

Tous les corps que nous désignons sous le nom général d'hydrocarbures, et qui comprennent les cires, graisses, huiles, etc., ainsi qu'un grand nombre de produits gazeux, peuvent être simplifiés dans leur composition par l'action de la chaleur. Parmi ces corps, les plus complexes se présentent sous la forme solide. Ce sont les cires et les graisses. Sous l'action de la chaleur, elles fournissent des produits de composition plus simple, parmi lesquels les hydrocarbures liquides jouent un rôle prépondérant. En élevant la température ou en prolongeant l'action de la chaleur, ces hydrocarbures liquides fournissent des composés gazeux plus simples qui, à leur tour, peuvent être finalement dissociés en leurs éléments, carbone et hydrogène. En particulier, le pétrole peut fournir, par distillation, des gaz combustibles très analogues, comme propriétés, au gaz de houille. Ce gaz de pétrole a même été employé longtemps dans les mêmes conditions que le gaz d'éclairage.

Un grand nombre d'appareils ont été proposés pour la production du gaz de pétrole ; mais ils ne diffèrent les uns des autres que par des détails de dispositifs, et le principe sur lequel ils sont basés est identique pour tous. Les procédés de Pintsch, de Pope et de Patterson ne diffèrent, en somme, que par la forme et les dimension des cornues de distillation, le mode d'introduction du pétrole, de dégagement des gaz, etc.

L'appareil Patterson consiste ou une cornue horizontale, de forme cylindrique, disposée dans un four de construction appropriée. Le pétrole est introduit dans cette cornue au moyen de deux tuyaux horizontaux qui partent de la face antérieure de la cornue pour aboutir près de la face postérieure. Ces deux tubes sont ouverts à leurs extrémités. Une partie du pétrole est déjà transformé en vapeur pendant son passage à travers les tubes, et cette vapeur est encore décomposée en s'échappant dans le corps de la cornue. La sortie des gaz est aménagée sur la face antérieure de la cornue. Ces gaz sont d'abord dirigés dans un condenseur où ils abandonnent toutes les particules liquides qu'ils pourraient tenir en suspension, puis dans un réservoir où ils sont emmagasinés.

La fabrication du gaz de pétrole nécessite un grand soin, tant dans le choix de la matière première à décomposer que dans la marche des appareils de décomposition. J'ai fait, à ce sujet, un grand nombre d'expériences, et j'ai pu remarquer que le pétrole qui donne les meilleurs résultats est le *Russian Solar Distillate* obtenu par distillation des résidus du pétrole de Bakou après élimination des huiles légères. Ce pétrole donne d'aussi bons résultats que l'huile de shiste bleue ou verte. En décomposant cette matière première comme je l'ai dit, à la température de 900° C., on peut obtenir jusqu'à 98 pieds cubes de gaz à 50 candles par gallon de pétrole, ce qui correspond à 980 candles par gallon. Dans ces conditions, on retrouve, sous forme de liquide condensé, 20 °/₀ du pétrole primitif (en volume). Ce résidu contient de la benzine, des paraffines et des oléfines à points d'ébullition peu élevés, et qui ne donneraient, par traitement ultérieur, que des résultats peu avantageux.

On a essayé de fabriquer le gaz de pétrole sans obtenir de résidu liquide, c'est-à-dire à décomposer totalement la matière première en produits gazeux, utilisables à l'éclairage, et en un résidu solide qu'on retrouve au fond de la cornue. Le plus ancien de ces procédés, celui de Hilary, remonte à 1846. Dans ce procédé, la cornue de décomposition était munie de réfrigérants ascendants servant au dégagement du gaz et par lesquels les vapeurs condensables retournaient de nouveau à la cornue. En fin de compte, on n'obtenait que du gaz et un résidu de coke.

Cette idée a été reprise par M. W. Young avec un succès très réel. Son procédé est appliqué dans le nord de l'Angleterre et en Ecosse pour enrichir les gaz de houille trop pauvres.

Le procédé Young, pour la fabrication du gaz de pétrole au moyen des huiles de shiste d'Ecosse, consiste essentiellement à laver le gaz obtenu à basse température dans le pétrole qui doit être soumis ensuite à la décomposition. Dans ces conditions, le gaz est débarrassé des vapeurs condensables ; seuls les gaz fixes peuvent passer jusqu'aux appareils de purification.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1897, p. 357.

Le gaz obtenu par ce procédé donne un pouvoir éclairant de 50 à 60 candles.

Les différences que l'on observe dans la composition chimique des divers gaz de pétrole sont assez faibles. Toutefois, dans le procédé Young, en raison de la température relativement basse à laquelle est soumis le pétrole, on obtient un gaz riche en hydrocarbures incomplets, c'est-à-dire en hydrocarbures de pouvoir éclairant considérable tels que l'éthylène et l'acétylène. Au surplus, voici la composition de quelques gaz fabriqués industriellement par les procédés les plus connus :

Composition du gaz de pétrole

	Young	Patterson	Pintsch
	p. 100	p. 100	p. 100
Hydrocarbures non saturés	43,83	33,16	35,65
Hydrocarbures saturés	36,30	45,15	45,37
Hydrogène	16,85	19,65	12,44
Acide carbonique	0,63	0,50	0,74
Oxyde de carbone	0,00	0,50	0,60
Oxygène	1,14	0,60	2,00
Azote	1,25	0,44	3,20
	100,00	100,00	100,00

Pour l'éclairage domestique, le gaz de pétrole présente tous les inconvénients du gaz de houille ordinaire. Sa fabrication nécessite l'emploi d'appareils coûteux, compliqués, dont la conduite exige beaucoup de soins. Son utilisation exige des brûleurs de forme spéciale, de très petites dimensions, ce qui est, dans la plupart des cas, un sérieux désavantage au point de vue de l'éclairement. Enfin, lorsque la teneur du gaz en hydrocarbures varie tant soit peu, sa combustion produit une fumée désagréable, ce qui suffirait à en proscrire l'emploi pour l'éclairage des appartements.

IV

On a tout dit, ou peu s'en faut, sur l'acétylène et sur le carbure de calcium qui sert à sa préparation. Je rappellerai que l'acétylène est un gaz composé de 24 parties en poids de carbone et de 2 parties d'hydrogène. Il a été découvert et isolé pour la première fois par Edmund Davy en 1836, mais ce n'est qu'en 1859 que les recherches de Berthelot donnèrent une conception claire du caractère de ce gaz et de ses propriétés. Depuis cette époque, on a souvent préparé l'acétylène en petites quantités par des procédés aussi coûteux que peu pratiques, et c'est seulement en ces dernières années qu'on a trouvé une méthode vraiment industrielle de production de ce gaz.

Le fait que le carbone et la chaux peuvent agir directement l'un sur l'autre pour donner du carbure de calcium a été découvert indépendamment par Willson en Amérique et par M. Moissan en France. Mais il est abondamment prouvé que Willson préparait le carbure de calcium, l'étudiait et en adressait des échantillons à divers correspondants (1), bien avant que M. Moissan ait fait part de sa découverte. La priorité revient donc, de fait et de droit, au savant américain.

Le carbure de calcium est une substance d'un gris foncé, de densité 2,262. La décomposition d'une livre (453 grammes) de carbure de calcium pur fournit 5,8 pieds cubes d'acétylène. A moins qu'il ne soit tout récemment préparé, ou bien que l'on ait pris des précautions spéciales pour le mettre à l'abri de l'air, sa surface est légèrement attaquée par l'humidité atmosphérique, en sorte que, dans la pratique, une livre de carbure ne donne guère que 5 pieds cubes d'acétylène. La densité et la compacité du carbure de calcium suffisent d'ailleurs à le protéger contre toute action excessive de l'atmosphère, et, à moins qu'il ne soit en poudre, sa décomposition ne se manifeste jamais à une très grande profondeur.

A l'heure actuelle, on peut dire que l'avenir industriel de l'acétylène dépend de deux facteurs essentiels : la production du carbure de calcium à un degré suffisant de pureté et à un prix assez bas, et l'emploi d'une méthode de combustion de l'acétylène permettant d'utiliser le pouvoir éclairant maximum de ce gaz dans des conditions pratiques, c'est-à-dire sans fumée.

J'ai été le premier (2) à signaler en Angleterre la fabrication du carbure de calcium et l'utilisation de l'acétylène comme gaz d'éclairage. Je vais essayer de résumer ce qui a été fait, à ce sujet, depuis deux ans.

Malgré les progrès réalisés aussi bien en Angleterre que dans les autres pays dans la fabrication du carbure de calcium, les renseignements fournis sur son prix de revient sont absolument contradictoires. Tandis que le fabricant évalue son prix de revient, tantôt à 30 shillings et tantôt à 7 livres la tonne, l'acheteur ne peut s'en procurer à moins de 30 livres. A Paris même, ce prix est monté à 40 livres, probablement en raison des demandes qui sont considérables. En fait,

---

(1) Voir la lettre de lord Kelvin, *Moniteur Scientifique*, 1895, p. 540.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, 1895, p. 444.

il est probable que lorsque de nouvelles fabriques fonctionneront régulièrement, le prix du carbure de calcium tombera à 16 livres environ la tonne. Ce cours s'était d'ailleurs maintenu pendant assez longtemps, avant la période de hausse.

En Angleterre, les brevets Willson sont la propriété de la *Acetylene Illuminating Company*, qui possède également l'unique licence conférée par Cowles pour l'usage de son four électrique. En réalité, c'est donc cette compagnie qui a le monopole de la vente du carbure de calcium en Angleterre. Elle le vend 28 livres la tonne.

Dans la plupart des cas, les prix de revient signalés par les inventeurs sont tout simplement absurdes, et bien au-dessous des prix réels de fabrication. Je ne crois pas inutile d'indiquer ici les frais d'énergie électrique que nécessite cette fabrication et que j'ai pu contrôler par moi-même.

J'ai eu pendant quelque temps à ma disposition les appareils d'essai construits par la *Acetylene Illuminating Company*. Ces appareils fonctionnent à 60-70 volts et 1000-1200 ampères. J'ai entrepris une série d'expériences en vue de déterminer les proportions les plus avantageuses de chaux et de charbon qu'il faut employer, ainsi que le rendement par cheval électrique.

La production de carbure de calcium au moyen de chaux et de charbon résulte de l'équation bien connue :



$$CaO + C^3 = CaC^2 + CO.$$

Pour réaliser exactement cette équation, il faudrait employer théoriquement 56, 1 °/₀ de chaux et 43, 9 °/₀ de carbone pur. Mais, en pratique, il ne faut pas oublier que le carbone employé est de la poudre de coke ou de charbon de bois, deux substances qui renferment une certaine proportion d'impuretés. D'autre part, la pureté de la chaux est assez variable, et c'est là un facteur essentiel pour la pureté du carbure de calcium à obtenir. Enfin, il faut remarquer que, à moins d'opérer sur un mélange parfaitement intime et homogène, il se produira toujours des variations assez considérables dans l'ampérage, et que le rendement électrique de l'appareil est loin d'être théorique.

En opérant sur un mélange de 60 °/₀ de chaux et 40 °/₀ de charbon, on obtient en 3 heures et demie environ 112 livres d'un produit fondu qui renferme 81 °/₀ de carbure de calcium pur, le reste étant constitué par une croûte de valeur moindre.

Les carbures provenant de différentes opérations furent mélangés. Ce mélange fournissait 5 pieds cubes de gaz par livre et contenait 89,2 °/₀ de carbure pur. Le rendement peut donc être évalué à 32 livres de carbure commercial par heure.

Le courant employé avait une force électro-motrice de 60 volts et une intensité de 1000 ampères, soit 89 chevaux électriques, ce qui correspond à un rendement de 0,3 livre de carbure par cheval électrique et par heure.

Le prix du cheval électrique varie évidemment avec les installations. Les installations à vapeur ne semblent pas devoir être encouragées, à moins cependant que les stations centrales d'éclairage ne voient un jour quelque avantage à se transformer, totalement ou partiellement, en fabriques de carbure de calcium. La *Acetylene Illuminating Company* possède à Foyers une usine hydraulique qui fonctionne régulièrement et qui pourra certainement servir de modèle pour les nouvelles installations qui sont en projet. Quoiqu'il en soit, il est bien évident que le prix de vente du carbure de calcium sera réglé beaucoup moins par son prix de revient que par les demandes plus ou moins actives dont il sera l'objet.

Les résultats suivants, que j'ai obtenus avec des carbures de calcium de diverses provenances, montreront à quel point la composition de ce produit peut varier.

Echantillons	Pieds cubes d'acétylène par livre de carbure de calcium		
	Carbure suisse	Carbure allemand	Carbure anglais
I	4,38	3,82	5,24
II	4,60	3,46	4,84
III	4,56	3,24	5,04
IV	—	2,43	5,52
V	—	—	4,84
VI	—	—	5,32

Il est donc évident que la qualité du carbure de calcium varie d'une usine à l'autre. Mais, en apportant quelque soin dans sa fabrication, il reste certain que l'on pourrait produire couramment un produit fournissant en moyenne 5 pieds cubes d'acétylène par livre.

Le gaz fourni par le carbure anglais est très pur. Sa principale impureté est l'hydrogène sulfuré (2 à 3 °/₀) qui provient du soufre que contient toujours le coke, soit sous forme de pyrite, soit sous forme de gypse. Les carbures de calcium qu'on livre sur le continent sont, au contraire, de qualité médiocre, et il n'est pas rare qu'ils fournissent un gaz renfermant 6 à 9 °/₀ d'impuretés.

La principale de ces impuretés est l'hydrogène phosphoré provenant des chaux phosphatées que l'on emploie à la fabrication du carbure.

Il est évident que si le carbure de calcium est souillé de phosphure de calcium, l'action de l'eau sur ce produit donnera naissance à une certaine quantité d'hydrogène phosphoré liquide qui est spontanément inflammable, ou bien à du phosphure d'hydrogène gazeux. Le liquide qui se condense dans les récipients où l'on enferme l'acétylène constitue donc une source de dangers considérables. En fait, dans la fabrication du calcium, on ne devrait employer que des cokes et des chaux ne contenant que des traces de phosphates. C'est un point que l'on semble avoir négligé jusqu'ici dans les usines du continent.

L'acétylène provenant de l'action de l'eau sur le carbure de calcium contient également de l'ammoniaque qui le rend apte à attaquer le cuivre avec formation d'un composé explosif.

J'ai longuement parlé, il y a deux ans, des appareils qui servent à la production de l'acétylène au moyen du carbure de calcium. Il faut avouer que la plupart des dispositifs courants ont été imaginés et construits par des gens qui ne connaissaient rien des propriétés de l'acétylène. En premier lieu, on semble ignorer, parmi ces constructeurs, que l'action de l'eau sur le carbure de calcium dégage une grande quantité de chaleur. Presque tous les appareils à acétylène ne sont que des imitations du classique appareil de Kipp pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. En adoptant ce dispositif, les constructeurs ont évidemment supposé que, dès l'instant où, le robinet étant fermé, l'eau est refoulée par la pression du gaz, ce dernier cesse de se produire. En fait, il n'en est rien ; car, sous l'action de la chaleur dégagée, l'atmosphère de l'appareil se sature de vapeur d'eau. Par refroidissement, cette vapeur se condense et agit de nouveau sur le carbure de calcium ; de sorte qu'en fin de compte, lorsque l'appareil a commencé de fonctionner, il ne s'arrête plus. Ce point est sans importance si le gaz doit être employé d'une façon continue ; mais dès qu'on vient à fermer le robinet, l'appareil devient une source de danger.

Dans les appareils de grandes dimensions, où la charge de carbure de calcium est assez considérable, la chaleur dégagée par l'attaque est suffisante pour polymériser une partie de l'acétylène en produits goudronneux qui risquent d'obstruer les tubes de dégagement. De plus, cette élévation de température a encore pour conséquence la vaporisation d'une certaine quantité d'eau qui est entraînée par le gaz et se condense dans les conduites.

En résumé, les dangers de l'acétylène proviennent surtout de l'impureté du carbure de calcium employé à sa préparation et des défauts de construction que présentent presque tous les appareils adoptés pour son utilisation. On sait aujourd'hui que l'acétylène pur est moins toxique que le gaz de houille ordinaire, et bien moins encore que le gaz de houille enrichi au moyen de gaz d'eau carburé. Quant à l'action de l'acétylène pur sur les métaux, elle est nulle.

On sait que l'acétylène peut être dédoublé en ses constituants par détonation. Dès lors, on a cru pouvoir admettre que l'acétylène est *par lui-même* un explosif de grande puissance. C'est là une grave erreur. Dans une masse d'acétylène à la pression ordinaire, si l'on vient à faire détoner une charge de fulminate de mercure, l'explosion ne se propage que dans un rayon de quelques centimètres autour du détonateur. Quant à l'explosion de l'acétylure de cuivre au sein d'une masse d'acétylène, elle est absolument insuffisante pour déterminer l'explosion du gaz.

Ce que je viens de dire ne s'applique qu'à l'acétylène considéré à la pression ordinaire. La liquéfaction de l'acétylène, réalisée en utilisant la pression dégagée par sa production en vase clos, est une opération extrêmement dangereuse, car, à la chaleur produite par la réaction, il faut ajouter l'élévation de température déterminée par la compression, et la somme de ces deux facteurs peut, dans certains cas, suffire à dissocier l'acétylène en ses éléments, carbone et hydrogène.

Pour l'éclairage domestique, un bec consommant plus de 1 pied cube par heure donnerait une lumière beaucoup trop intense. J'ai cependant montré qu'il est possible de construire un bec capable de donner, pour une même consommation de gaz, un éclairement de 32 à 34 candles et dont le rendement est bien supérieur à celui des autres becs de même calibre. Mais avec tous les becs, qu'ils soient de bonne ou mauvaise qualité, il arrive toujours que, après une période de bon fonctionnement qui peut durer quelques centaines d'heures, la flamme devient fumeuse. En général, le seul remède est alors de remplacer purement et simplement le bec par un neuf. La cause de ce fait est que, dans tous les becs construits pour l'utilisation de l'acétylène, les trous ou la fente qui donnent issue aux gaz doivent être de dimension extrêmement petite. Comme, d'autre part, la chaleur même de la flamme a pour effet de polymériser une partie de l'acétylène en hydrocarbures liquides, ces hydrocarbures se décomposent à leur tour dans l'orifice d'échappement et y laissent un léger dépôt charbonneux. Jusqu'ici, il ne semble pas qu'on ait réussi à obvier à cet inconvénient d'une façon pratique et économique.

L'acétylène est soluble dans l'eau et dans un grand nombre d'autres véhicules liquides. A la température et à la pression ordinaires, 10 volumes d'eau absorbent 11 volumes de gaz ; mais, à moins que le gaz ne soit introduit bulle à bulle, l'absorption est insignifiante dans les réservoirs ou gazomètres. La surface de l'eau se sature rapidement d'acétylène, puis l'absorption devient très lente.

On peut, d'ailleurs, diminuer fortement la solubilité de l'acétylène en dissolvant une certaine quantité de sel marin dans l'eau qui entoure le réservoir. Par contre, l'eau salée a une action destructive sur le métal des gazomètres, en sorte qu'on préfère généralement les remplir d'eau pure.

L'acétylène peut être liquéfié sous une pression de 21,53 atmosphères à la température de 0°C. A la température ordinaire, la pression nécessaire pour maintenir la liquéfaction est à peu près double. L'acétylène peut donc être emmagasiné et transporté dans des récipients analogues à ceux dont on fait usage pour l'acide carbonique liquide.

L'acétylène liquéfié est un liquide mobile et fortement réfringent. Lorsqu'on le détend à la pression ordinaire, la chaleur absorbée par la vaporisation est tellement considérable qu'une partie de l'acétylène se dégage sous forme d'une neige qui prend feu au contact d'une flamme.

La facilité que l'on a de liquéfier l'acétylène permet d'emmagasiner de grandes quantités de cette substance dans des obus en fonte ou en acier munis de robinets à vis qui permettent d'utiliser le gaz au fur et à meure des besoins en le dirigeant dans des brûleurs de forme appropriée. Ces obus ou cylindres peuvent même être disposés en forme de lampes portatives.

Il est démontré aujourd'hui que toutes les flammes éclairantes d'hydrocarbures doivent leur éclat à de fines particules de carbone mises en liberté par différents genres de décompositions, et dont l'incandescence est due, en partie à la chaleur même de la flamme, et en partie à la chaleur dégagée par les décompositions qui ont précisément donné naissance à ces particules de carbone. La majeure partie de l'éclat d'une flamme de gaz est due à la formation de traces d'acétylène. Il s'ensuit que l'acétylène lui-même, brûlé seul, doit avoir un pouvoir éclairant considérable, et cette hypothèse est pleinement confirmée par l'expérience. C'est, d'ailleurs, pour cette raison qu'il ne peut être brûlé que dans des becs de très petites dimensions. Pour une consommation de 5 pieds cubes à l'heure, le pouvoir éclairant de l'acétylène est de 240 candles, chiffre de beaucoup supérieur à ceux fournis par tous les autres gaz, et en particulier par le gaz d'éclairage ordinaire. En fait, lorsqu'il est brûlé dans un bec de forme convenable, l'acétylène développe un pouvoir éclairant 15 à 20 fois supérieur à celui du gaz de houille, à consommation égale. Une conséquence directe de ce fait est que l'atmosphère d'une pièce éclairée à l'acétylène est moins souillée de produits gazeux toxiques, et que la chaleur développée y est beaucoup moins considérable.

Dans le tableau ci-joint, on trouvera des nombres proportionnels indiquant les volumes des produits de combustion dégagés par le gaz de Londres et par l'acétylène brûlés dans des becs différents. Ces chiffres se rapportent à un éclairement de 48 candles, et j'ai indiqué, à titre de comparaison, le nombre d'adultes dont la respiration fournirait, dans le même temps, la même quantité d'acide carbonique.

	Gaz consommé	Acide carbonique	Adultes
Bec papillon N° 6.	19,2	10,1	16,8
» N° 5.	22,9	12,1	20,0
» N° 4.	25,3	13,4	22,3
Bec Argand	15,0	7,9	13,1
Acétylène	1,25	2,5	4,5

La quantité d'acide carbonique fournie par une lampe à pétrole donnant le même éclairage correspondrait à la respiration de 22,5 adultes pendant le même temps.

On a prétendu que les dangers d'explosion par suite de fuites étaient bien plus considérables avec l'acétylène qu'avec le gaz de houille ordinaire. C'est là, je crois, une erreur. Il est vrai que, pour obtenir un mélange explosif, les proportions d'air et d'acétylène n'ont pas besoin d'être réglées dans des limites aussi étroites que pour l'air et le gaz de houille. Mais, d'autre part, il ne faut pas perdre de vue que, si la fuite est due à l'ouverture d'un robinet de bec, le plus gros bec à acétylène déversera 1 pied cube de gaz à l'heure, alors que le papillon ordinaire n° 4 ou n° 5 en déversera 5 à 6 pieds cubes dans le même temps. Si la fuite provient de la rupture d'un tuyau, la vitesse de diffusion du gaz dépend de sa densité. La densité du gaz d'éclairage par rapport à l'air est 0,4 ; celle de l'acétylène est 0,9. Pour des fissures de même dimension, les quantités d'acétylène et de gaz de houille diffusés seront dans le rapport de deux volumes à trois volumes (1). En résumé, on peut donc admettre que l'acétylène ne présente pas plus de dangers que le gaz de houille ordinaire et que son application à l'éclairage public ou particulier pourra prendre des développements considérables le jour où le carbure de calcium sera fabriqué à un prix plus accessible.

(1) Ce calcul peut avoir quelque effet sur l'imagination des auditeurs d'une conférence. Mais il serait superflu de démontrer qu'il est puéril (*Note du traducteur*).

Sur la composition et l'analyse des asphaltes

Par **M. H. Endemann.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Vol. XV, p. 871).

Les premières recherches sur l'asphalte datent du commencement de ce siècle. Elles montrèrent que la portion bitumineuse de l'asphalte est formée de deux substances ou classes de substances absolument différentes. La première est formée d'une partie volatile, susceptible de distiller, et composée d'hydrocarbures. La seconde ne peut être distillée ; outre le carbone et l'hydrogène, elle renferme plus de 14 % d'oxygène.

Boussingault avait donné à ces deux substances les noms de *pétrolène* et d'*asphaltène*, ce dernier étant réservé à la portion oxygénée qui prédomine dans les asphaltes naturels.

Si nous consultons les travaux plus récents sur ce sujet, nous retrouvons encore les noms d'asphaltène et de pétrolène, mais nous voyons aussi que l'on a cherché à séparer l'une de l'autre ces deux substances par de nouvelles méthodes. Et, en ce qui concerne les résultats analytiques obtenus, il se trouve qu'aujourd'hui le rapport du pétrolène à l'asphaltène se trouve inversé, en ce sens que le pétrolène prédominerait dans le mélange. J'avoue qu'il m'a été absolument impossible de comprendre pourquoi l'on doit donner aux produits de cette séparation les noms de substances analysées avec soin et, jusqu'à un certain point, classées et caractérisées.

Les nouvelles méthodes auxquelles j'ai fait allusion ont été imaginées par M. Clifford Richardson, chimiste de la *Barber Asphalt Paving Company*. Elles ont été décrites successivement par M. Sadtler (1) et par Mlle Laura Linton (2). Le procédé général d'analyse consiste dans un premier épuisement à l'éther de pétrole, puis dans une série d'épuisements au moyen de solvants tels que l'essence de térébenthine, le chloroforme et le sulfure de carbone. La substance extraite par l'éther de petrole est classée sous la dénomination de *pétrolène*.

Ces nouvelles méthodes ne sauraient être recommandées, si ce n'est pour la facilité et la rapidité de leur exécution. Mais ce sont là des titres bien insuffisants.

L'asphalte peut être considéré comme une solution d'asphaltène dans le pétrolène. Si nous ajoutons à un tel mélange de l'éther de pétrole, le pétrolène proprement dit se dissout, mais il entraine avec lui une forte proportion de l'asphaltène qui est facilement dissous par une solution concentrée de pétrolène dans l'éther de pétrole. Après avoir séparé la première solution par le filtre, on verse sur l'asphalte une nouvelle quantité d'éther de pétrole neuf, et l'on prolonge ce traitement jusqu'à ce que le liquide iltré ne présente plus de coloration. Si maintenant on mélange les différentes portions de cet épuisement, on obtient invariablement un précipité, par la raison que l'asphaltène est moins soluble dans une solution diluée de pétrolène dans l'éther de pétrole. Il est d'ailleurs facile de vérifier que telle est bien la cause de cette précipitation. On traite une certaine quantité d'asphalte par l'éther de pétrole, on filtre et l'on ajoute de l'éther de pétrole à cette solution claire. On obtient immédiatement un précipité qu'on filtre et dont on peut essayer la solubilité dans l'éther de pétrole. Ce précipité présente tous les caractères de l'asphaltène. Or, il se trouvera certainement des chimistes pour rechercher la cause de la précipitation, soit dans la variation de température, soit dans l'évaporation partielle du solvant, et pour considérer le précipité comme formé de pétrolène. D'autres supposeront qu'ils ont employé un filtre de mauvaise qualité qui aura laissé passer une partie des matières en suspension. Ils filtreront de nouveau, et compteront le résidu comme asphaltène. En l'absence d'instructions précises, qui décidera en pareil cas? Car, en somme, il ne faut pas oublier que la méthode d'analyse elle-même est arbitraire et demande à être décrite dans ses détails les plus minutieux.

Les analyses faites par d'autres et par moi-même avec ces méthodes fournissaient des renseignements si dénués d'intérêt au point de vue des applications pratiques de l'asphalte, que j'ai longtemps considéré l'analyse de ce produit comme un jeu coûteux et parfaitement inutile.

Je reconnais d'ailleurs que ces méthodes permettent d'établir l'identité ou la non-identité de deux échantillons quelconques d'asphaltes. Elles peuvent également présenter quelque intérêt lorsqu'il s'agit de contrôler l'exploitation d'une mine ou le raffinage des produits qu'on en retire. Mais, avec des asphaltes de provenances différentes, la comparaison des résultats d'analyse n'a plus aucune signification. Je vais citer quelques exemples à l'appui de ce que j'avance.

Le raffinage de l'asphalte s'opère en fondant le produit brut à haute température, soit pour en séparer les impuretés minérales qui se présentent en fragments assez gros, soit simplement pour obtenir un produit plus homogène et de composition plus uniforme, soit enfin pour chasser les pétrolènes les plus volatils dont l'utilité, au point de vue du pavage, est nulle, puisqu'ils finiront toujours par s'évaporer à l'air en laissant un produit plus cassant. La température la plus généralement employée pour la fusion de l'asphalte brut est d'environ 450°F.

(1) *Handbook on Industrial Organic Chemistry*, 1895, p. 42. — (2) *Moniteur scientifique*, septembre 1896, p. 683.

On pourrait croire que les asphaltes ainsi obtenus, à part les matières minérales qu'ils renferment toujours, présentent une certaine similitude de composition, ou, du moins, que leur analyse permet d'indiquer les substances qu'il leur faut ajouter pour obtenir des produits convenables pour le pavage. Or, il n'en est rien. Voici, par exemple, les résultats que m'a fournis la méthode des extractions successives sur trois échantillons d'asphaltes de provenance différente. Le premier provenait du terrain de la Trinidad, le second du lac de Trinidad, et le troisième était un asphalte du Mexique :

	Trinidad		Mexique
	Terrain	Lac	
Pétrolène (soluble dans l'éther de pétrole)	24,97 %	31,86 %	87,12 %
Asphaltène	33,37 »	28,12 »	10,19 »
Insoluble et cendres	41,33 »	40,01 »	2,69 »
Cendres	34,13 »	30,08 »	0,27 »
Matières organiques	7,20 »	6,93 »	2,42 »

Supposons que l'on prépare un ciment de pavage au moyen d'asphalte du terrain de la Trinidad. Pour 100 parties de cet asphalte raffiné, on ajoutera 20 parties de résidus de pétrole que l'on peut compter en totalité comme pétrolène. D'autre part, l'asphalte raffiné du Mexique sera employé seul. Les proportions respectives de pétrolène et d'asphaltène dans ces deux mélanges seront alors les suivantes :

	Ciment d'asphalte du terrain de la Trinidad	Rapport	Asphalte raffiné du Mexique	Rapport
Pétrolène	41,97	1,33	87,12	8,50
Asphaltène	33,37	1,00	10,19	1,00

Si maintenant l'on considère le ciment préparé au moyen d'asphalte du lac de la Trinidad, et dans lequel on emploie moins de résidu de pétrole, on observera à peu près le même rapport que dans le cas de l'asphalte de terrain. Or, si les analyses étaient correctes, on devrait conclure des résultats que les substances composant ces asphaltes doivent différer considérablement, alors que les propriétés mêmes des produits sont très sensiblement les mêmes. J'ai donc essayé de rechercher en quoi peuvent différer les propriétés de deux asphaltes donnant à l'analyse ordinaire des résultats identiques.

J'ai d'abord observé que le pétrolène obtenu par traitement à l'éther de pétrole peut être dissous dans le tétrachlorure de carbone et que, à cet état, il est susceptible d'absorber de l'iode. Les indices d'iode que j'ai obtenus étaient les suivants :

	Trinidad		
	Terrain	Lac	Mexique
Iode absorbé en 20 heures	20,32	19,04	21,90

Dans tous les essais, l'action de l'iode était accompagnée par la formation d'un précipité. Comme, d'ailleurs, il n'y avait pas formation d'acide iodhydrique, je pourrais en conclure qu'il y avait bien fixation d'iode par simple addition et non par substitution.

Le brome agit comme l'iode, du moins au début du contact, car ensuite il y a formation de grandes quantités d'acide bromhydrique, ce qui prouve qu'après addition il y a substitution.

J'ai remarqué ensuite que l'indice d'iode de l'asphaltène est bien supérieur à celui du pétrolène. Pour ne pas revenir sur ce sujet, je dirai tout de suite que les indices d'iode cités plus haut sont attribuables, non pas au pétrolène, mais bien à l'asphaltène entraîné par le pétrolène, ce dernier ayant été obtenu par extraction à l'éther de pétrole.

Il semble bien qu'on n'ait jamais étudié la solubilité de l'asphaltène dans l'éther de pétrole contenant du pétrolène. Pour montrer à quel point cette solubilité est appréciable, j'ai opéré sur du pétrolène obtenu par épuisement de l'asphalte raffiné à l'éther de pétrole. Les portions volatiles ont été chassées par chauffage à 220°C. au bain d'air pendant deux heures. Le résidu a été ensuite pulvérisé et épuisé par l'éther de pétrole. Finalement, le résidu de ce nouvel épuisement a été pesé. Voici les résultats obtenus :

	grammes
Pétrolène obtenu directement par la méthode ordinaire	1,916
Portions volatisées à 220°C pendant 2 heures	0,637
Résidu de l'extraction à l'éther de pétrole	0,859
Partie soluble dans l'éther de pétrole (par différence)	0,420

Puisque ce dernier extrait est reconnu comme contenant à la fois du pétrolène et de l'asphaltène, il s'agit de le dédoubler. Faute de mieux, je l'ai divisé dans le rapport du pétrolène volatil à l'asphaltène insoluble. Dans ces conditions, le pétrolène obtenu par la méthode ordinaire d'extraction renferme :

	p. 100
Pétrolène volatilisé	33,27
Pétrolène dans l'extrait (calculé)	9,36
Total	42,63
Asphaltène dans le résidu insoluble	44,83
Asphaltène dans l'extrait (calculé)	12,54
Total	57,37

D'après ceci, ce que l'on appelait pétrolène dans la méthode d'analyse par extraction ne contenait, en réalité, que 43 °/₀ de pétrolène véritable.

Les analyses précédentes, calculées d'après cette détermination approximative, donneraient les résultats suivants :

	Trinidad		Mexique
	Lac	Terrain	
Pétrolène	13,70 °/₀	10,74 °/₀	37,45 °/₀
Asphaltène	46,28 »	47,70 »	59,85 »

Il est bon de noter que tous ces essais ont été faits sur les asphaltes raffinés, c'est-à-dire ayant été maintenus en fusion pendant quelque temps et, par conséquent, débarrassés de leurs constituants les plus volatils. Ces produits présentaient donc une analogie qui doit faire défaut dans les produits bruts.

Si l'on étudie les travaux de Boussingault sur l'asphalte de Bechelbronn, on se heurte de suite à une difficulté, les conclusions étant en contradiction avec les faits expérimentaux énoncés. Le bitume pur fourni par l'asphalte de Bechelbronn avait donné à l'analyse :

Carbone	85,90 °/₀
Hyhrogène	11,25 »
Oxygène	2,85 »

De cet asphalte, Boussingault avait obtenu, par distillation, un pétrolène qui contenait :

Carbone	87,15 °/₀
Hydrogène	12,28 »

et, après chauffage prolongé, un résidu d'asphaltène contenant :

Carbone	74,23 °/₀
Hydrogène	9,90 »
Oxygène	15,87 »

Si l'asphaltène n'est pas le produit d'une oxydation secondaire (et le fait est très probable), l'asphalte en question devrait contenir moins de 20 °/₀ d'asphaltène. Or, ceci est contradictoire avec l'autre donnée de Boussingault d'après laquelle l'asphaltène serait le constituant prédominant du bitume d'asphalte. En vue d'approfondir ce point, j'ai entrepris de nouveaux essais que je vais décrire.

Un échantillon d'asphalte mexicain a été épuisé à plusieurs reprises par l'éther de pétrole. Le résidu insoluble a été repris par le chloroforme et, après évaporisation de ce dernier, a été séché et analysé :

0 gr. 1600 de soi-disant asphaltène a donné 0 gr. 0031 de cendres, et, par conséquent, 0 gr. 1569 de matières organiques qui contenaient :

Carbone	84,20 °/₀
Hydrogène	8,52 »
Oxygène	7,28 »

L'examen de la substance a montré qu'elle n'était pas exempte de pétrolène puisque, par traitement ultérieur à l'éther de pétrole, elle donnait des solutions laissant un résidu pâteux.

La proportion d'oxygène dans cet asphaltène est environ deux fois plus faible que celle indiquée par Boussingault. Mais la quantité d'extrait à l'éther de pétrole n'était pas assez considérable pour empêcher de supposer que, par une nouvelle extraction, la proportion d'oxygène serait relevée à la valeur fournie par l'auteur.

Deux suppositions se présentent donc : ou bien l'asphaltène de Bechelbronn diffère, par sa composition, de celui du Mexique, ou bien l'asphaltène de Boussingault est un asphaltène oxydé.

Il m'était impossible de trancher la première question, n'ayant pas à ma disposition l'asphalte

de Bechelbroun qui avait servi à Boussingault. Je ne pouvais, pour ma part, qu'établir une comparaison avec l'asphaltène provenant d'asphaltes similaires. En cas de variations trop marquées, je pouvais toujours rechercher expérimentalement si l'asphaltène est un corps susceptible d'absorber de l'oxygène.

Afin d'étudier l'analogie ou la différence de composition des asphaltes d'autres sources, j'ai commencé par analyser l'asphaltène fourni par l'asphalte du lac de la Trinidad. Cet asphaltène fut purifié par des épuisements répétés à l'éther de pétrole, puis traitement au chloroforme, filtration et évaporation à sec. Dans cette expérience, l'épuisement par l'éther de pétrole avait été poussé jusqu'à la dernière limite, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide de filtration ne contînt plus que des traces de pétrolène.

La substance ainsi obtenue donnait 9,27 % de cendres, principalement formées de peroxyde de fer. Ce dernier doit évidemment former une combinaison avec l'asphaltène, puisqu'il est soluble dans le chloroforme.

0 gr. 0884 de la substance a donné 0 gr. 0082 de cendres. Par combustion, j'ai obtenu, d'autre part, 0 gr. 0708 d'eau et 0 gr. 2492 d'acide carbonique.

En partant de ces données, il s'agit de calculer la quantité réelle de substances organiques. Les cendres contiennent 0 gr. 0057 de fer métallique, quantité qui doit être retranchée du poids de substance employée pour l'analyse. Il faudra évidemment ajouter une quantité équivalente d'hydrogène, soit 0 gr. 0002. Nous trouvons ainsi que le poids de matière organique contenue dans la substance est de 0 gr. 0829. Dans ce cas, nous avons donc :

Carbone	81,97 %
Hydrogène	9,49 »
Oxygène	8,54 »
	100,00 %

Je tire parti de cette occasion pour rappeler un fait généralement ignoré, à savoir que les asphaltes raffinés donnent toujours un asphaltène riche en matières minérales. Ces matières minérales sont solubles dans le chloroforme et les solvants analogues. Dans l'analyse des asphaltes raffinés, il est donc inexact de compter comme asphaltène ou bitume la perte de poids subie par l'échantillon lavé au chloroforme. Cet asphaltène doit être incinéré afin de déterminer la proportion de matières inorganiques qu'il renferme.

Les résultats de l'analyse élémentaire m'ont indiqué que la quantité d'oxygène contenu dans l'asphaltène est probablement inférieure à celle mentionnée par Boussingault. Il me restait à rechercher encore si l'asphaltène n'est pas susceptible d'absorber une certaine quantité d'oxygène par exposition à l'air. L'asphalte mexicain que j'avais à ma disposition était tellement pur que j'ai résolu d'opérer directement sur cette substance pour élucider le point en question.

Deux échantillons d'asphalte mexicain raffiné ont été chauffés simultanément au bain d'air à une température variant de 225 à 250° C. L'un des échantillons était chauffé à l'air libre, tandis que l'autre était enfermé dans un tube traversé par un courant d'acide carbonique. Le chauffage a été prolongé pendant 22 heures, avec quelques arrêts nécessités par le refroidissement et la pesée des deux échantillons. Tout d'abord, les deux nacelles diminuèrent considérablement de poids, puis la diminution devint plus faible, et finalement la nacelle chauffée à l'air libre augmenta de poids. La surface de l'échantillon qu'elle contenait avait perdu son aspect lisse et était recouverte d'une pellicule analogue à celle que l'on observe sur le lait chaud. Au contraire, l'échantillon chauffé dans l'acide carbonique présentait toujours une surface parfaitement lisse. Voici les résultats obtenus :

L'échantillon chauffé à l'air (225-250°) pendant 29 heures pesait 0 gr.2567 avant dessiccation et 0 gr.1987 après.

L'échantillon chauffé dans l'acide carbonique (225°-250° C) pendant 29 heures pesait 0 gr.2745 avant dessiccation et 0 gr.2018 après.

En résumé, l'échantillon chauffé à l'air avait laissé 77,3 % de résidu, et l'échantillon chauffé dans l'acide carbonique n'en avait laissé que 73,5 %.

Afin de m'assurer que la différence de poids des deux résidus était bien due à l'absorption d'oxygène atmosphérique, et non pas à une perte insuffisante de pétrolène, j'ai fait l'analyse élémentaire de ces deux résidus. Les résultats ont été les suivants :

		grammes
1. — Asphalte chauffé à l'air		0,1987
A donné cendres		0,0063
Matières organiques		0,1924
		p. 100
Analyse de la matière organique	C =	80,44
	H =	8,35
	O =	11,18

	grammes
2. — Asphalte chauffé dans l'acide carbonique	0,2018
A donné cendres	0,0028
Matières organiques	0,1990

		p. 100
Analyse de la matière organique	C =	82,21
	H =	9,48
	O =	8,31

Il est donc prouvé que l'asphaltène est susceptible d'absorber l'oxygène, et il semble maintenant probable que le soi-disant asphaltène de Boussingault, obtenu en chauffant un bitume d'asphalte pendant 50 heures à l'air libre, n'était plus une substance naturelle préexistant dans l'asphalte, mais bien un produit artificiel d'oxydation.

Pour vérifier ce fait une seconde fois, j'ai soumis à l'analyse élémentaire un asphalte mexicain raffiné.

0,1451 gr. d'échantillon a donné :
Cendres . . . . . . 0,0032 gr.
laissant . . . . . 0,1419 gr. de matière organique qui a donné :

CO^2 = 0,4332 grammes, soit	C =	83,26 %
H^2O = 0,1377 » »	H =	10,78 »
Par différence	O =	5,96 »

Chauffé dans un courant d'acide carbonique, l'asphalte mexicain donnait :

Pétrolène	26,8 %
Asphlaltène [1]	73,2 »

100 parties d'asphaltène ainsi obtenu contenaient	O =	8,31 %
73,2 parties d'asphaltène ainsi obtenuu contiendraient . .	O =	6,08 »
Trouvé	O =	5,96 »

Ces 73,2 % d'asphaltène exigent :

Carbone	60,18 %
Hydrogène	6,94 »
Oxygène	6,08 »

L'asphalte complet contenait :

Carbone	83,26 %
Hydrogène	10,78 »

En retranchant de ces chiffres les résultats précédents, il reste pour le pétrolène :

	Proportion	
$C = \frac{23,08}{12} = 1,92$	1	ou C^nH^{2n}
$H = \frac{3,84}{1} = 3,84$	2	

L'asphaltène aurait pour formule $C^{13}H^{18}O$ ou un multiple de cette formule.

Tandis que la formule de l'asphaltène est établie par l'analyse directe, celle du pétrolène est déduite d'un mélange, et par conséquent demande à être vérifiée. De plus, le pétrolène comprend toute une série de corps, tandis que l'asphaltène paraît être un corps défini. Il diffère de l'asphaltène de Boussingault par une moindre teneur en oxygène. La plus forte proportion d'oxygène que j'aie pu faire absorber jusqu'ici à l'asphaltène est 11,18 %, et ce résultat a été obtenu par chauffage à l'air pendant 29 heures sans agitation. Or, les mélanges pour pavage que l'on chauffe à l'air en agitant donnent des extraits chloroformiques qui contiennent beaucoup de chaux. J'ai donc pensé que la présence de chaux pouvait accélérer l'oxydation, et, en effet, j'ai pu observer que la limite de 11,18 % d'oxygène pouvait être dépassée.

L'asphalte mexicain, chauffé à l'air en présence de chaux, ne perd que 19,6 % de son poids. L'analyse du résidu montre que cette faible perte est due, non pas à la faible proportion de pétrolène, mais à l'oxydation énergique de la substance.

J'ai alors essayé de débarrasser le résidu de la chaux qu'il renferme en le traitant pendant longtemps par l'acide chlorhydrique. Je n'ai obtenu que des résultats négatifs, le composé calcique étant insoluble dans ces conditions. Après 24 heures de traitement, le résidu contenait encore 6 % de chaux.

Il était évidemment difficile d'isoler l'acide libre ou même le sel neutre de calcium à un état de pureté suffisant pour en permettre l'analyse. J'ai alors soumis à la combustion un échantillon d'extrait chloroformique qui, d'ailleurs, contenait un peu de chaux libre. Le calcul, pour la combinaison calcique pure, m'a donné :

Carbone = 78,75 %.

En présence de ces difficultés, j'ai alors oxydé l'asphaltène mexicain sans addition de chaux ;

mais j'ai poussé l'oxydation beaucoup plus loin que dans les essais précédents. La pellicule formée à la surface était enlevée fréquemment et la substance agitée avec soin. Lorsqu'elle eut pris l'état solide, elle fut transférée dans un mortier et pulvérisée finement, puis chauffée à nouveau au bain d'air. Ce traitement fut répété jusqu'à ce que la masse, séchée à 230° C. fut parfaitement sèche. Le résidu obtenu était noir, insoluble dans le chloroforme, mais soluble dans le carbonate de soude. La solution alcaline traitée par un acide laissait déposer un précipité brun.

Ces essais montrent que, dans les conditions expérimentales choisies, l'asphaltène avait disparu, et qu'il s'était formé un corps acide auquel je donnerai le nom d'acide asphaltique. Ce corps, au point de vue de sa teneur en oxygène, ressemble à l'asphaltène de Boussingault.

1 . . . . 0,1531 gr. a donné 0,0898 gr. H^2O et 0,4352 gr. CO^2
2 . . . . 0,1570 » » » 0,0907 » » 0,4466 » »

Le corps en question contenait donc :

	1	2	Calculé pour $C^{26}H^{26}O^4$
Carbone	77.53	77,58	77,61
Hydrogène	6,51	6,41	6,46
Oxygène	15,96	16,01	15,93

L'existence de ce corps laisse supposer que l'asphaltène a bien pour formule $C^{26}H^{36}O^2$.

D'après mes observations, les pétrolènes n'ont pas participé aux réactions, mais se sont comportés comme des substances inertes. Il resterait à déterminer si la substance organique adhérente à la portion minérale d'un grand nombre d'asphalte, et qui est insoluble dans les solvants ordinaires, est de l'acide asphaltique ou bien un sel de cet acide.

Certains auteurs ont attaché une grande importance à ce fait que, si l'on emploie l'essence de térébenthine pour dissoudre l'asphaltène, le bitume ne subit qu'une extraction partielle, et que le chloroforme peut ensuite dissoudre une autre partie de la substance. De ce fait on a conclu que ce que l'on appelle asphaltène est, en réalité, composé de deux substances différentes.

Si l'on extrait le pétrolène par l'éther de pétrole, on obtient une solution qui renferme un mélange d'asphaltène et de pétrolène. Il faut chauffer et procéder à un grand nombre d'épuisements consécutifs pour extraire la totalité du pétrolène. Or, les méthodes d'analyse indiquent l'emploi d'éther de pétrole froid. Quoiqu'il en soit, c'est en réalité sur un mélange d'asphaltène et de pétrolène que l'on opère ensuite. De ce mélange l'essence de térébenthine chaude extrait le pétrolène et autant d'asphaltène qu'en peut dissoudre une solution de pétrolène dans l'essence de térébenthine. Mais, dès que le pétrolène a été extrait en totalité, le solvant n'a plus aucune action.

On peut se rendre compte de ce fait en épuisant un asphalte par l'essence de térébenthine chaude additionnée d'un peu de pétrolène. Le résidu, traité ensuite par le chloroforme, ne donne plus rien.

Je terminerai en indiquant la méthode pratique d'analyse à laquelle j'ai été conduit à la suite de mes recherches.

Analyse des Asphaltes

On traite par le chloroforme 5 grammes d'asphalte pulvérisé finement. Le résidu est jeté sur filtre, taré et traité à la manière ordinaire (par exemple par la méthode de Mlle Linton). La solution chloroformique est alors distillée dans une fiole tarée et le résidu de cette fiole est pesé après dessiccation à 120° C. Pour que le résidu de la fiole occupe un volume aussi faible que possible, il est préférable de n'introduire la solution chloroformique qu'au fur et à mesure de la distillation, par exemple au moyen d'un entonnoir à robinet.

On place 0 gr.2 à 0 gr.3 du résidu ainsi obtenu dans une nacelle de porcelaine que l'on chauffe pendant 12 heures dans un courant d'acide carbonique à la température de 250° C. La perte représente le pétrolène. Le résidu comprend l'asphaltène et les cendres. On peut, si on le juge convenable, faire l'analyse élémentaire de ce résidu.

Le tube de dessiccation doit être muni à l'une de ses extrémités d'un tampon d'amiante. L'autre extrémité est reliée à un récipient contenant de l'acide carbonique liquide. Le courant est réglé au moyen d'un laveur à acide sulfurique.

Pour les asphaltes très riches en matières minérales, il faut opérer sur plus de 5 grammes.

Les asphaltes bruts doivent être raffinés en petit, et en opérant autant que possible dans les conditions observées pour le raffinage industriel. La perte observée par ce traitement est comptée comme eau et pétrolènes légers. Le résidu est ensuite analysé comme je viens de l'indiquer. Pour le raffinage, il est nécessaire d'opérer sur 200 grammes au moins. La température doit être comprise entre 175 et 235° C. suivant les usages auxquels est destiné l'asphalte que l'on étudie.

Conclusions

De ces recherches il semble résulter que l'asphalte est principalement formé d'asphaltène, lequel est un corps solide, amolli par la présence d'une moindre quantité de pétrolène. Ce pétrolène est lui-même une résine liquéfiée par la présence de 17 à 19 % d'essence de térébenthine. Quant à la présence d'acide asphaltique dans les asphaltes naturels, elle me semble improbable. Il est, je crois, plus exact d'admettre que la présence de cet acide dans les asphaltes raffinés est précisément la conséquence des opérations de raffinage.

En terminant, je donnerai parallèlement les résultats que m'a fournis l'analyse de l'asphalte mexicain par l'ancienne méthode et par celle que je propose.

Composition	Ancienne méthode	Méthode proposée
Pétrolène	87,12	26,51
Asphaltène	10,19	70,80
Matières inorganiques	0,27	0,29
Matières organiques non bitumineuses	2,42	2,42

D'après ma méthode, le pétrolène serait à l'asphaltène dans le rapport de 1 à 2,7. Pour les asphaltes de la Trinidad contenant 60 % de bitume, le pétrolène est à l'asphaltène dans le rapport de 1,5 à 1,7.

Si nous cherchons à faire de l'asphalte dur au moyen d'asphalte mexicain, il faut le chauffer jusqu'à ce qu'il perde 16 % de son poids. Dans ces conditions, le pétrolène est à l'asphaltène dans le rapport de 1 à 7. Si, au contraire, on cherche à transformer des asphaltes 1 : 5 ou 1 : 7 en asphaltes 1 : 2,7 ; il faut leur ajouter des résidus de pétrole dans la proportion de 8 à 12 parties pour 100 parties d'asphalte à 60 % de bitume. En pratique, on emploie une plus forte proportion de résidus, ces derniers étant plus légers que les pétrolènes de l'asphalte raffiné. On en perd donc une plus forte proportion dans la fabrication du ciment d'asphalte, surtout lorsque le chauffage s'opère à l'air libre.

Sur la recherche et le dosage de l'oxygène dans le gaz d'éclairage.

Par **M. Otto Pfeiffer.**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1897, n° 22).

Les dosages industriels de l'oxygène dans le gaz d'éclairage sont, en général, assez peu concordants. La principale raison en est que ce dosage porte sur de très petites quantités, la proportion d'oxygène dans le gaz de houille n'excédant jamais quelques dixièmes % en volume. Pour évaluer exactement cette teneur, les méthodes volumétriques ordinaires ne sont d'aucun secours. En opérant avec une burette ordinaire de 100 centimètres cubes, une différence de lecture de 0 cc. 2 reste dans la limite des erreurs d'expérience. Or, on conçoit que cette erreur puisse prendre une importance considérable lorsqu'il s'agit d'évaluer de très petites quantités d'un gaz étranger comme l'oxygène. La proportion d'oxygène dans le gaz d'éclairage, si faible qu'elle soit, représente, il est vrai, le cinquième du volume d'air qui lui a servi de véhicule. Mais, en fait, les proportions d'oxygène et d'azote ne sont plus les mêmes dans le gaz et dans l'air, par suite des réactions qui s'effectuent, soit dans les cornues de distillation, soit dans les épurateurs. Quant aux méthodes titrimétriques usuelles, je les ai toutes essayées sans grand succès. J'ai essayé, par exemple, d'absorber l'oxygène par l'indigo blanc obtenu en réduisant de l'indigo par l'hydrosulfite de soude, et de titrer ensuite l'indigo bleu foncé. Malheureusement, dans les conditions de l'expérience, l'indigo bleu ne s'oxyde pas aussi facilement qu'on pourrait le supposer. Après dix minutes d'agitation, la proportion d'oxygène absorbé n'est que de 75 %. Je me suis heurté aux mêmes difficultés en employant l'oxydule de manganèse. Enfin, les résultats ont été aussi mauvais avec le chlorure cuivreux parfaitement réduit (absolument incolore).

L'acide pyrogallique en solution alcaline agit beaucoup plus énergiquement que tous les réactifs que je viens de citer. Pour appliquer ce réactif à la recherche qualitative de très petites quantités d'oxygène dans le gaz d'éclairage, j'opère de la façon suivante :

Recherche qualitative de l'Oxygène

On introduit 100 centimètres cubes de gaz dans une burette de Bunte (la seule qui puisse être employée dans le cas actuel). Au moyen d'une trompe à vide, on extrait l'eau du robinet inférieur, de telle façon qu'il n'en reste plus dans le tube capillaire. Pour le graissage du robinet de verre, j'emploie le mélange suivant :

Gomme Para	2 grammes
Cire d'abeilles	2 »
Suif	10 »

Ces ingrédients sont fondus ensemble et le mélange est coulé dans un tube de verre.

L'eau extraite au moyen de la pompe est remplacée par 4 centimètres cubes environ d'une solution de potasse caustique parfaitement limpide. On introduit alors par l'entonnoir supérieur environ 0 gr. 2 d'acide pyrogallique qu'on dissout dans l'entonnoir même au moyen de 2 à 3 centimètres cubes d'eau distillée exempte d'oxygène libre. On laisse écouler le mélange dans la burette en ouvrant le robinet supérieur. On referme ce robinet dès qu'il ne reste plus qu'une ou deux gouttes de liquide dans le tube capillaire, puis on agite avec soin de manière à bien mélanger le contenu de la burette. Si le gaz est absolument exempt d'oxygène, on n'observe aucune coloration, si ce n'est peut-être une légère teinte violacée qui est attribuable à la présence d'air atmosphérique dissous dans la solution de potasse caustique. Si, au contraire, le gaz renferme 1 °/₀ seulement d'air atmosphérique, le liquide de la burette se colore immédiatement en jaune brun par suite de la formation de galloflavine. Même avec 0,75 °/₀ d'air atmosphérique, la solution se colore après une agitation de cinq minutes. L'intensité de la coloration étant, d'ailleurs, proportionnelle à la teneur en oxygène, cette dernière peut être évaluée par une mesure colorimétrique assez simple que je vais décrire.

Recherche Quantitative de l'Oxygène

Après un nombre considérable d'essais, j'ai pu déterminer, comme il suit, les conditions particulières au titrage colorimétrique de l'oxygène dans le gaz d'éclairage :

1° Dans les conditions opératoires que je décrirai plus loin, et avec un gaz d'éclairage ne présentant pas de composition anormale, l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse peut être considérée comme complète après cinq minutes d'agitation.

2° La coloration due à la galloflavine fonce d'abord pendant quelques minutes, pour disparaître ensuite graduellement.

3° Les variations ordinaires de température sont sans effet sur l'intensité de la coloration.

4° Cette intensité varie, au contraire, suivant les proportions relatives des substances en présence.

5° En présence d'hydrogène sulfuré, la coloration passe au rouge vineux.

Ces données une fois établies, l'essai peut être conduit de la manière suivante :

On introduit 100 centimètres cubes de gaz dans la burette, on extrait l'eau comme je l'ai indiqué précédemment, et l'on verse dans le tube supérieur 5 centimètres cubes de solution de potasse caustique (1 partie de potasse pour 2 parties d'eau). Le plus simple est de jauger une fois pour toutes l'espace occupé dans ce tube par les 5 centimètres cubes de potasse, et de l'indiquer par un trait de lime. On verse alors dans l'entonnoir (dont le tube capillaire seul contient encore de l'eau) 2 centimètres cubes d'une solution d'acide pyrogallique à 10 °/₀, ou bien encore 0 gr. 2 d'acide pyrogallique solide et 2 centimètres cubes d'eau distillée bouillie. On ouvre alors immédiatement le robinet, et l'on fait écouler tout le liquide dans la burette, à l'exception de la dernière goutte qui doit rester dans le tube capillaire. Après cinq minutes d'agitation, l'absorption de l'oxygène est complète. On fait alors écouler dans la burette un volume d'eau bouillie quelconque, mais qui doit toujours être le même. Le mieux, par exemple, est de remplir toujours la burette jusqu'au zéro. Après deux minutes d'agitation, on compare la coloration du liquide avec celle d'un autre liquide contenu dans le bécherglas, et dont la teinte est obtenue par addition d'une solution de caramel de titre connu. On comptera donc les gouttes de solution de caramel que l'on a laissé tomber dans le bécherglas pour obtenir une coloration identique à celle du contenu de la burette. Le meilleur procédé de comparaison consiste à prendre d'une seule main les deux récipients et à les élever à hauteur de l'œil, de manière que ce dernier reçoive directement la lumière transmise par les deux liquides. Pour augmenter la sensibilité de la mesure, on place l'autre main derrière les deux vases, et l'on écarte un peu les doigts de manière à ne laisser passer que deux bandes lumineuses étroites dont la comparaison est beaucoup plus aisée.

Le nombre de gouttes de solution de caramel employé donne la teneur du gaz en air atmosphérique. Le titre de la solution de caramel est déterminé de la façon empirique que je vais décrire.

Liqueur de comparaison

Pour préparer la solution de caramel, on fait bouillir un litre d'eau distillée et l'on y dissout 30 grammes de sucre de canne. On ajoute alors 30 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 partie d'acide concentré pour 3 parties d'eau), et l'on fait bouillir de nouveau pendant quinze minutes. On verse alors lentement dans cette solution 85 centimètres cubes environ d'une solution de soude caustique (d — 1,30). Les 30 ou 35 premiers centimètres cubes servent à la saturation de l'acide sulfurique ; le reste a pour effet de teinter le liquide en rouge brun. On prolonge encore l'ébullition pendant un quart d'heure, et on laisse refroidir. Cette solution, conservée à l'abri de la lumière, ne change pas de teinte, et cette teinte se rapproche très exactement de celle de la galloflavine.

Pour déterminer le titre de cette liqueur de comparaison, on opère exactement comme je l'ai

dit plus haut, sur des mélanges gazeux artificiels contenant 0,5 — 1 — 2 — 3 — 4 % d'air atmosphérique. Ces mélanges sont introduits dans la burette de Bunte et traités par les proportions ordinaires d'acide pyrogallique et de potasse caustique. Il va sans dire que toutes les conditions ordinaires de l'expérience doivent être scrupuleusement observées dans cet essai. On place alors 10 centimètres cubes d'eau pure dans un petit vase de Bohème et on y laisse tomber goutte à goutte la solution de caramel jusqu'à ce que la coloration obtenue soit identique à celle du liquide de la burette. L'observation doit être faite exactement deux minutes après avoir agité. Voici, d'ailleurs, les variations de résultats que l'on observe en retardant l'observation jusqu'à quinze minutes.

	Après 2 minutes	Après 5 minutes	Après 10 minutes	Après 15 minutes
0,5 % d'air.	4 gouttes	5 gouttes	6 gouttes	6 gouttes
1,0 » »	11 »	13 »	18 »	18 »
2,0 » »	33 »	38 »	42 »	42 »
3,0 » »	66 »	72 »	75 »	76 »

Il est évident que la nuance se fixe mieux au bout de dix minutes. Mais on peut, avec un peu d'habitude, noter l'observation au bout de deux minutes, surtout si l'on a un grand nombre d'essais à faire.

Cette méthode est, comme on le voit, d'une extrême simplicité d'exécution. Elle permet de titrer l'air atmosphérique contenu dans le gaz d'éclairage à moins de 0,25 % près, ce qui représente, pour l'oxygène correspondant, une erreur maxima de 0,05 %.

Le titre de la solution de caramel une fois établi, on trace une courbe dans laquelle les ordonnées représentent le nombre de gouttes de la solution type, et les abscisses les quantités correspondantes d'air atmosphérique pour un volume de gaz qui doit être toujours le même. On aura ainsi, par interpolation, les valeurs intermédiaires. Il suffit alors de multiplier les résultats obtenus en air atmosphérique par le facteur 0,21 pour avoir les résultats en oxygène pur.

Quant aux mélanges gazeux artificiels qui servent à titrer la solution de caramel, le plus simple est de les préparer dans la burette même. On emploiera de préférence, d'une part de l'air atmosphérique pur, et d'autre part du gaz d'éclairage débarrassé au préalable d'oxygène par un des procédés connus.

Préparation de l'eau exempte d'oxygène

En opérant, comme je l'ai indiqué, avec une burette de Bunte remplie jusqu'au zéro, l'eau distillée ordinaire donne une erreur de 0 cc. 1 d'oxygène. Cette erreur est, en somme, assez faible ; et, de plus, elle est assez constante. Toutefois, si l'on veut obtenir des résultats exacts sans avoir recours à un facteur de correction, il est préférable de préparer une eau distillée absolument exempte d'oxygène.

La présence d'oxygène dans l'eau distillée peut être recherchée de la façon suivante :

On verse dans un bécherglas quelques gouttes d'une solution de potasse caustique pure et l'on retourne le verre de façon que ses parois restent simplement imprégnées de liquide. On introduit alors dans ce même verre 20 centimètres cubes de l'eau à essayer, et, aussitôt après, deux à trois gouttes d'une solution de chlorure de manganèse. Si l'eau contient de l'oxygène, le précipité qui se forme est brun (hydrate d'oxyde de manganèse). Si, au contraire, elle est parfaitement exempte d'oxygène, le précipité est blanc (hydrate d'oxydule).

Pour obtenir maintenant une eau distillée exempte d'oxygène, on peut avoir recours à l'un des trois moyens suivants :

1° On peut maintenir l'eau à une ébullition modérée pendant une minute et demie. Il est préférable de ne pas opérer sur de grandes quantités, ni de prolonger l'ébullition. Avec un grand volume d'eau, on peut prolonger l'ébullition pendant trois quarts d'heure sans parvenir à la débarrasser complètement d'oxygène (les huiles végétales ne sauraient être utilisées pour absorber l'air atmosphérique. Les huiles minérales, et, en particulier, les huiles de graissage semblent, au contraire, agir beaucoup mieux dans ce sens).

2° On peut encore absorber l'oxygène au moyen du phosphore blanc. Dans ce cas, le récipient doit être complètement rempli d'eau et bouché. L'eau que l'on obtient ainsi présente une odeur infecte.

3° On peut, enfin, absorber l'oxygène en agitant l'eau avec de la poudre de zinc. On peut développer la propriété absorbante du zinc en le traitant par de l'eau additionnée d'une ou deux gouttes d'une solution de sulfate de cuivre. Au bout d'un quart d'heure de contact, on décante le liquide et on lave le zinc à l'eau pure.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Analyse industrielle de l'aluminium, de ses minerais et de ses alliages.

Par M. **James Otis Handy**

(*Industries and Iron*, vol. XXI, nos 1239, 1240, et 1241).

Bien que l'industrie de l'aluminium ne soit pas encore extrêmement développée, son importance n'est cependant plus négligeable et semble devoir s'accroître de jour en jour. La production des États-Unis, qui avait été de 250 tonnes en 1894, s'est élevée à près de 400 tonnes en 1895. La *Pittsburg Reduction Company*, dont les usines sont situées à New Kensington, près de Pittsburg (Pensylvanie) et aux chutes du Niagara, est à l'heure actuelle la seule entreprise américaine qui livre de l'aluminium à l'industrie métallurgique. Le métal est préparé, comme on le sait, par électrolyse de l'alumine en fusion dans un bain de cryolite. Il est classé en deux catégories, suivant les résultats qu'il fournit à l'analyse.

L'aluminium préparé avec des minerais très purs présente la composition suivante :

Aluminium	99	— 99,9 %
Silicium	0,30	— 0.05 —
Cuivre	0.50	— 0,0
Fer	0,20	— 0,0

Enfin le métal renferme parfois un peu de carbone.

L'aluminium de seconde qualité renferme 96 à 98 % d'aluminium pur, le reste étant constitué par du silicium et du fer.

A part l'aluminium plus ou moins pur du commerce, on a souvent l'occasion aujourd'hui d'analyser les produits suivants :

1° Alliages d'aluminium avec certains métaux (cuivre, nickel, manganèse, chrome, tungstène, zinc et titane).

2° Soudures à base d'aluminium, renfermant, en outre de l'étain, du zinc et du phosphore.

3° Les minerais d'aluminium (alumine, bauxite, etc.).

4° Enfin certains produits ou appareils employés dans la fabrication de ce métal (électrodes en charbon, acide fluorhydrique, fluorures, etc.).

ANALYSE DE L'ALUMINIUM COMMERCIAL (95 à 99,9 % DE PURETÉ).

La dissolution de l'aluminium peut être réalisée au moyen d'un assez grand nombre de solvants :

L'acide chlorhydrique à 33 % (une partie d'acide de densité 1,2 pour deux parties d'eau) est un solvant très rapide.

L'acide sulfurique à 25 % dissout complètement l'aluminium par ébullition prolongée.

L'acide nitrique de densité 1,20 dissout également l'aluminium à l'ébullition.

Nous nous servons d'un solvant, que nous allons appeler par abréviation « mélange acide » et qui contient :

Acide nitrique de densité 1,45	100 volumes
Acide chlorhydrique de densité 1,20	300 —
Acide sulfurique à 25 %	600 —

Ce mélange acide est extrêmement avantageux pour la dissolution de l'aluminium, car sa nature oxydante a pour effet d'éviter les pertes de silicium à l'état d'hydrure. Quant à l'acide sulfurique, il permet de déshydrater rapidement la silice qui prend naissance.

La solution de soude caustique à 33 % est un solvant très utile lorsqu'on cherche à séparer du premier coup les impuretés métalliques de l'aluminium. Les solutions de concentration moindre n'agissent pas assez énergiquement. La dissolution de l'aluminium par la soude caustique s'effectue très bien dans une fiole d'Erlenmeyer. Pour 1 gramme de métal on emploie 15 centimètres cubes de la solution de soude à 33 %. On peut d'ailleurs se servir de la soude du commerce qu'il suffit de dissoudre et de filtrer sur de l'amiante.

Les autres réactifs employés sont les suivants :

1° Carbonate de soude chimiquement pur.

2° Solution de carbonate de soude ordinaire.

3° Poudre de zinc. Le zinc employé doit être aussi exempt que possible de fer et de cuivre.

4° Acide nitrique à 15 % (15 parties d'acide de densité 1,42 et 85 parties d'eau).

5° Solution titrée de permanganate de potasse (5.76 grammes dans 2 litres). Le titre de cette solution est :

1 centimètre cube = 0 gr. 005 de fer.

6° Solution titrée de cyanure de potassium (45 grammes dans 2 litres). Le titre de cette solution est :

1 centimètre cube = 0 gr. 005 de cuivre.

Enfin, on fait usage des appareils spéciaux suivants :

1° Deux tubes de verre étroits, jaugés approximativement de manière que le premier contienne 1 gramme de zinc en poudre et le second 1 gramme de carbonate de soude chimiquement pur.

2° Capsules à évaporation de 10 à 12 centimètres de diamètre, recouvertes de verres de montre.

3° Fioles d'Erlenmeyer.

Mode opératoire

Détermination du silicium, du fer et du cuivre dans l'aluminium du commerce. — On attaque 1 gramme d'aluminium en limaille par 30 centimètres cubes du mélange acide dans une capsule de 11 centimètres de diamètre. Si la limaille est fine, il est préférable de n'employer que 15 centimètres cubes du mélange au début. Vers la fin, on favorise l'attaque en chauffant légèrement. On évapore rapidement jusqu'à ce que les fumées blanches d'acide sulfurique commencent d'apparaître. On chauffe encore pendant cinq minutes, puis on retire la capsule. Lorsque le résidu est presque froid, on ajoute 75 à 100 centimètres cubes d'eau distillée et 10 à 25 centimètres cubes d'acide sulfurique, on broie au moyen d'un agitateur de verre les croûtes de sulfate d'alumine qui adhèrent aux parois de la capsule, et l'on porte à l'ébullition jusqu'à ce que le sulfate d'alumine soit dissous en totalité. On ajoute alors au liquide 1 gramme de zinc en poudre, mesuré au moyen du petit tube mentionné plus haut. Il faut avoir soin de faire pénétrer le zinc au centre de la surface liquide, car, s'il vient à toucher la paroi de la capsule, il y adhère fortement.

On maintient le contenu de la capsule à 60°-70° C., jusqu'à ce que le zinc soit dissous en totalité. Cette opération a pour effet de réduire le fer et de précipiter le cuivre. On filtre et on lave à l'eau bouillante. La solution filtrée et froide est titrée au permanganate de potasse. Chaque centimètre cube de permanganate représente 0,50 $^0/_0$ de fer dans l'échantillon.

Le filtre qui contient le cuivre est lavé avec la solution d'acide nitrique à 15 $^0/_0$, puis à l'eau distillée. Dans la solution filtrée on titre le cuivre au moyen du cyanure de potassium après avoir ajouté assez de solution de carbonate de soude pour précipiter, puis redissoudre le carbonate de cuivre. Le point final de la réaction est très net à distinguer.

La solution de cyanure doit être titrée avec une liqueur cuivrique renfermant à peu près le poids de cuivre contenu dans 1 gramme d'aluminium du commerce, c'est-à-dire 0,005 à 0,01 gramme.

Le résidu, composé de silicium et de silice est calciné dans un creuset de platine et fondu avec 1 gramme (mesuré) de carbonate de soude pur. Après fusion, le creuset est placé dans la capsule de porcelaine employée au début avec 15 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 $^0/_0$. La dissolution s'effectue presque instantanément sans dépôt de silice. Après avoir rincé le creuset à l'eau distillée, on évapore le tout à sec et l'on prolonge le chauffage cinq minutes après l'apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique. Après refroidissement, on ajoute 75 à 100 centimètres cubes d'eau et l'on porte à l'ébullition pour désagréger la silice. Le précipité est filtré, lavé, séché et calciné. Après l'avoir pesé, et si l'on soupçonne la présence de matières autres que la silice, on chauffe le contenu du creuset avec de l'acide fluorhydrique et une goutte d'acide sulfurique. On pèse le nouveau résidu, et la différence des deux pesées donne la silice que l'on calcule en silicium.

Détermination du silicium cristallisé (graphitique) dans l'aluminium. — On attaque 1 gramme d'aluminium par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 33 $^0/_0$ dans une capsule de platine. On ajoute environ 2 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, on agite et l'on verse le liquide sur un filtre placé dans un entonnoir enduit intérieurement de paraffine. Après lavage à l'eau, on brûle le résidu dans un creuset de platine, puis on le fond avec 1 gramme de carbonate de soude pur. Après refroidissement, on traite par 15 centimètres cubes d'eau dans une capsule de porcelaine. On ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 $^0/_0$, puis on rince le creuset et l'on évapore jusqu'à l'apparition des fumées blanches. On refroidit de nouveau, on ajoute 75 centimètres cubes d'eau et l'on fait bouillir. Finalement on filtre la silice et on la pèse après calcination. Le résultat est calculé en silicium.

Dosage du sodium dans l'aluminium. — On attaque 1 gramme de limaille d'aluminium dans une capsule de porcelaine par 50 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,3 et un peu d'acide chlorhydrique pour effectuer une dissolution rapide. On chauffe pour chasser la petite quantité d'acide chlorhydrique, puis on verse la solution dans une capsule de platine et on l'évapore à sec. On chauffe la capsule sur la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs nitreuses cesse, puis on laisse refroidir et l'on broie finement le résidu. On le mélange avec 1 gramme de chlorhydrate d'ammoniaque pur et 8 grammes de carbonate de chaux chimiquement pur, puis on chauffe la capsule, d'abord doucement pendant un quart d'heure, puis fortement sur un bec Bunsen pendant trois quarts d'heure. Après refroidissement, on traite le mélange par l'eau distillée chaude de manière à désagréger la masse. Il faut ajouter juste la quantité d'eau nécessaire pour rendre la masse simplement friable. Après l'avoir broyée avec soin, on jette sur filtre et on lave. La liqueur claire est traitée par une solution saturée de carbonate d'ammoniaque en léger excès pour précipiter la chaux. En agitant fortement, on obtient un précipité floconneux qui, après dix minutes de repos, devient cristallin. On filtre et l'on évapore la

solution claire dans une capsule de platine. On chauffe au rouge sombre avec précaution de manière à chasser les sels ammoniacaux. Le résidu est dissous dans un peu d'eau et la solution est additionnée de quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque. S'il se produit un trouble, on ajoute une nouvelle quantité de carbonate d'ammoniaque pour précipiter le reste de la chaux. Après agitation, on laisse reposer dix minutes, on filtre et l'on évapore à sec la liqueur renfermant cette fois le chlorure de sodium pur. On le calcine au rouge sombre et on le pèse. Le résultat multiplié par le facteur 0,39316 donne le sodium métallique.

Il faut déduire de ce résultat le poids de chlorure de sodium obtenu en faisant un essai parallèle, sans aluminium, mais en employant les mêmes quantités de réactifs.

La dessication du chlorure de sodium avant pesée exige de grandes précautions. On évitera les pertes par projection en plaçant d'abord la capsule sur une toile d'amiante chauffée par un bec Bunsen.

En général, l'aluminium du commerce ne contient pas de sodium. Mais certains échantillons en renferment jusqu'à 0,20 °/₀ et la présence de cet élément semble être la cause des altérations que subit l'aluminium au contact de l'eau.

Détermination du carbone dans l'aluminium. — On triture 2 grammes d'aluminium en limaille dans un mortier d'agate avec 10 à 15 grammes de bichlorure de mercure dissous ou partiellement dissous dans 15 centimètres cubes d'eau. La réaction s'effectue rapidement et l'on obtient un résidu gris très dense. En prolongeant la trituration, on parvient à faire disparaître les dernières particules d'aluminium métallique. Après évaporation au bain-marie, le résidu sec est chauffé dans un courant d'hydrogène pur pour chasser les composés mercuriques. On place alors le résidu dans une nacelle de porcelaine et l'on conduit le dosage du carbone par combustion comme dans l'analyse de l'acier. L'acide carbonique est recueilli à l'état de carbonate de baryte, et l'excès de baryte caustique est titré volumétriquement au moyen d'un acide.

Nous recherchons actuellement une méthode plus générale et plus rapide de dosage du carbone dans l'aluminium du commerce.

Dosage de l'azote dans l'aluminium. — On admet que l'aluminium amené à fusion jouit de la propriété d'absorber une certaine quantité d'azote. Il se formerait un azoture d'aluminium qui rendrait le métal cassant. M. Moissan a proposé une méthode pour le dosage de cet élément (1). Nous en étudions actuellement une autre basée sur l'attaque du métal par la soude caustique et distillation ultérieure.

Dosage de l'aluminium. — On attaque 1 gramme de métal par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 33 °/₀ dans une capsule de porcelaine et l'on évapore lentement jusqu'à siccité. On redissout le résidu par ébullition avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 75 centimètres cubes d'eau ; puis on chasse le tout dans une fiole d'Erlenmeyer, on étend à 250 centimètres cubes et l'on traite le liquide par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre les sulfures et l'on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition. On peroxyde le fer au moyen de 1 centimètre cube d'acide nitrique et l'on prolonge l'ébullition pendant 10 minutes. Après refroidissement, on complète le volume à 500 centimètres cubes.

On prélève 50 centimètres cubes de cette liqueur que l'on étend à 250 centimètres cubes. On porte à l'ébullition, on ajoute un léger excès d'ammoniaque et l'on fait bouillir pendant 20 minutes. Après repos, on filtre et on lave le précipité à l'eau bouillante. Il est préférable de laver le précipité par décantation. Finalement on le sèche, on le calcine au rouge vif dans un creuset de platine et on le pèse *dès qu'il est froid*.

Nous avons remarqué que l'alumine est un des oxydes les plus difficiles à déshydrater complètement. Elle absorbe l'humidité atmosphérique encore plus avidement que la chaux vive.

M. Moissan préfère précipiter l'alumine par le sulfhydrate d'ammoniaque. Dans ce cas, la solution chlorhydrique est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée de sulfure d'ammonium fraîchement préparé. Après un repos d'une heure, le précipité est filtré, lavé et calciné.

Analyse des alliages d'aluminium

1. — *Alliage avec le cuivre.* — Ces alliages renferment de 3 à 30 °/₀ de cuivre.

On attaque de 0gr.,5 à 1 gramme d'alliage par 15 centimètres cubes de soude caustique à 33 °/₀ dans une fiole d'Erlenmeyer. En maintenant la fiole dans un endroit chaud, la dissolution complète ne demande que quelques minutes, même si la limaille est grossière. On dilue à 30 centimètres cubes avec de l'eau bouillante et l'on filtre sur un papier à gros grain. Après avoir lavé le résidu à l'eau bouillante, on le redissout sur le filtre même avec 5 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. La solution est refroidie, puis additionnée de carbonate de soude jusqu'à précipitation et redissolution du carbonate de cuivre. Il reste à titrer le cuivre au cyanure de potassium.

2. — *Alliages avec le nickel.* — On fabrique aujourd'hui couramment l'alliage à 3 °/₀ de nickel qui jouit d'une plus grande résistance à la traction que l'aluminium pur.

---

(1) *Comptes Rendus*, CIX, 12.

Pour doser le nickel, on attaque 1 gramme de limaille par 15 centimètres cubes de soude caustique à 33 % dans une fiole d'Erlenmeyer. On étend à 50 centimètres cubes, on filtre et on lave à l'eau bouillante. On chasse le résidu dans la fiole et on l'additionne de 3 à 5 centimètres cubes d'acide nitrique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On fait bouillir jusqu'à dissolution complète ; puis, après refroidissement on fait un volume de 250 centimètres cubes.

Dans 100 centimètres cubes de cette solution on détermine le cuivre en neutralisant par l'ammoniaque, ajoutant 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et traitant par un courant d'hydrogène sulfuré à chaud. On filtre le sulfure de cuivre et on titre le cuivre comme précédemment.

La liqueur débarrassée du sulfure de cuivre est oxydée au moyen de 1 centimètre cube d'acide nitrique, puis précipitée par l'ammoniaque. On laisse en digestion pendant quelques minutes à une température un peu inférieure au point d'ébullition. On filtre, lave, redissout dans l'acide nitrique à 15 % et lave le filtre à l'eau bouillante. On étend la liqueur filtrée à 150 centimètres cubes et on la précipite de nouveau par l'ammoniaque en excès, en observant les mêmes précautions que précédemment. On filtre et lave ; puis on sèche le précipité d'oxyde de fer et on le pèse après calcination.

Dans une seconde prise d'essai de 100 centimètres cubes on précipite à la fois le nickel, le fer et le cuivre par la soude caustique pure à l'ébullition. Le précipité contenant les oxydes de fer, nickel et cuivre, est filtré, séché, calciné et pesé.

En déduisant de ce poids celui du peroxyde de fer (dosé) et celui de l'oxyde de cuivre (calculé) on obtient le poids d'oxyde de nickel que l'on calcule en nickel métallique.

3. — *Alliages avec le manganèse.* — Pour doser le manganèse on place 1 gramme de limaille dans un bécherglas avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 33 %. Après dissolution, on ajoute 25 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,42$) et on évapore à 10 centimètres cubes. On ajoute alors 50 centimètres cubes d'acide nitrique concentré ($d = 1,42$) et l'on porte à l'ébullition. On précipite le manganèse par le chlorate de potasse finement pulvérisé, et l'on termine le dosage à la manière ordinaire.

4. — *Alliages avec le chrome.* — Pour doser le chrome, on attaque 1 gramme de limaille dans un bécherglas par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 33 %. Après dissolution, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique ($d = 1,84$) et l'on évapore jusqu'à apparition des vapeurs blanches. On laisse refroidir, on ajoute 60 centimètres cubes d'eau et l'on fait bouillir cinq minutes. Si, au bout de ce temps, le sulfate d'alumine est dissous en totalité, on ajoute du permanganate de potasse en poudre jusqu'à ce que la liqueur se teinte en rose d'une façon permanente. On fait alors bouillir jusqu'à décomposition de l'excès de permanganate, on filtre sur amiante, et dans la liqueur claire on détermine le chrome par la méthode volumétrique connue.

5. — *Alliages avec le tungstène.* — Pour doser le tungstène, on attaque 1 gramme de limaille par l'acide chlorhydrique à 33 % dans une capsule de porcelaine. On ajoute 30 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,42$) et l'on évapore à sec. On reprend le résidu par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,20$), on étend à 90 centimètres cubes et l'on fait bouillir pendant 2 heures. On filtre et lave à fond le résidu qui est constitué par du silicium, de la silice et de l'acide tungstique. Ce résidu est séché, calciné au creuset et pesé. On le reprend par 3 gouttes d'acide sulfurique à 25 % et 2 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, on évapore lentement sur un bec Bunsen et l'on pèse de nouveau le résidu sec après calcination. On le fond ensuite avec 1 gramme de carbonate de soude pur, on reprend la masse par 15 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 %, on rince le creuset et l'on évapore jusqu'à apparition des fumées blanches. Après refroidissement, on reprend par 50 centimètres cubes d'eau. On filtre, lave, sèche, calcine et pèse le mélange d'acide tungstique et de silice (provenant du silicium). On traite le mélange par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique ; après évaporation, on pèse de nouveau le résidu. La perte représente la silice. On calcule cette silice en silicium et on l'ajoute au poids de silice perdue par traitement du premier résidu insoluble. En retranchant cette somme du total représenté par le silicium, la silice et l'acide tungstique, on a ce dernier corps que l'on calcule en tungstène.

6. — *Alliages avec le titane.* — On attaque 2 grammes de limaille dans une fiole d'Erlenmeyer par 50 centimètres cubes de potasse caustique à 10 %. On étend à 125 centimètres cubes au moyen d'eau distillée, on fait bouillir et on filtre aussi rapidement que possible. On lave une dizaine de fois à l'eau bouillante, on calcine le résidu dans un creuset de porcelaine, puis, après l'avoir broyé avec soin, on le fond dans un creuset de platine avec 10 grammes environ de bisulfate de potasse. Après refroidissement, on reprend la masse fondue par 200 centimètres cubes d'eau, on filtre, et l'on traite le résidu par l'acide fluorhydrique. Si la fusion a été bien conduite, le résidu doit être formé uniquement de silice qui disparaît par le traitement à l'acide fluorhydrique. Sinon, on refond le nouveau résidu avec du bisulfate de potasse.

La solution filtrée renferme tout l'acide titanique et du fer. On ajoute lentement de l'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité permanent que l'on redissout au moyen d'une goutte ou

deux d'acide sulfurique dilué. On ajoute alors exactement 1 centimètre cube d'acide sulfurique à 25 % et l'on étend à 300 centimètres cubes.

Si la liqueur est riche en fer (ce que l'on constate à sa teinte plus ou moins jaune) on la traite par l'acide sulfureux gazeux. Si, au contraire, la proportion de fer est faible, on emploiera simplement une dissolution d'acide sulfureux. On porte à l'ébullition, pendant une heure, en ajoutant, de temps à autre, une petite quantité de solution d'acide sulfureux. Finalement, on filtre l'acide titanique sur double filtre et on le lave à l'eau bouillante : après séchage, on le calcine et on le pèse.

Si le précipité est jaune (ce qui indique la présence d'une petite quantité de fer), on peut le fondre avec 1 gramme de bisulfate de potasse. Le produit de la fusion est dissous dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué ; puis, on réduit le fer par le zinc et on le titre au permanganate.

7. *Alliages avec le zinc.* — 1° Méthode. — On attaque 1 gramme de limaille dans un bécherglas par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 33 %. On étend à 200 centimètres cubes, on chauffe presque à l'ébullition et l'on précipite le cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre, chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, puis on oxyde en faisant bouillir pendant dix minutes avec 1 centimètre cube d'acide nitrique. On neutralise par la soude caustique, puis on acidule fortement par l'acide chlorhydrique, on ajoute 10 grammes d'acétate de soude, 500 centimètres cubes d'eau, on porte à l'ébullition et l'on filtre aussitôt. On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on recommence la précipitation à l'acétate de soude. Les liquides filtrés sont réunis, chauffés à l'ébullition et traités par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc est filtré, lavé, calciné et pesé à l'état d'oxyde.

2e Méthode. — On attaque 1 gramme de limaille dans une fiole d'Erlenmeyer par la soude caustique à 33 %. On filtre et on lave à fond le résidu que l'on chasse ensuite dans la fiole d'attaque au moyen d'un peu d'eau (25 centimètres cubes environ). On ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir. On étend la liqueur à 155 centimètres cubes et on la traite par un courant d'hydrogène sulfuré. Après filtration, on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition, on réoxyde au moyen de 1 centimètre cube d'acide nitrique et l'on fait bouillir pendant dix minutes. On neutralise par la soude, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction faiblement acide, on ajoute encore 10 grammes d'acétate de soude, 300 centimètres cubes d'eau et l'on fait bouillir pendant cinq minutes. Le précipité est filtré et lavé. S'il est en petite quantité, il est inutile de répéter la dissolution et la précipitation à l'acétate. Finalement, on traite par l'hydrogène sulfuré, on filtre le sulfure de zinc et on le transforme par calcination en oxyde de zinc que l'on pèse.

Analyse des soudures pour aluminium

Dosage de l'étain, du phosphore et du zinc. — Les soudures pour aluminium renferment, généralement, du phosphore, du zinc et de l'étain. Lorsqu'on a affaire à un objet d'aluminium portant une soudure, il est, évidemment, difficile de savoir si cette soudure renfermait primitivement de l'aluminium. Dans ce cas, le mieux est de dissoudre tout l'aluminium adhérent à la soudure par un traitement à la soude caustique. Le résidu est filtré, séché et pesé pour l'analyse.

On en traite 0,3 à 0 gr. 5 dans un bécherglas par 20 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,42$). S'il est nécessaire, on emploie 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,2$) pour achever la dissolution. On évapore à sec ; puis, après refroidissement, on ajoute 25 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,13$) et l'on fait bouillir. On filtre. Le résidu renferme tout l'étain, la majeure partie du phosphore et peut-être un peu de zinc. On le calcine dans un creuset de porcelaine, on le broie finement avec 2 grammes de carbonate de soude et 2 grammes de soufre et on fond le tout pendant une demi-heure sur un bec Bunsen. Après refroidissement, on place la masse fondue dans un bécherglas et on la fait bouillir avec 150 centimètres cubes d'eau.

On filtre et lave le résidu. On extrait de ce résidu le sulfure de zinc qu'il pourrait contenir en le lavant à l'acide nitrique. La solution est bouillie pour la débarrasser de l'hydrogène sulfuré et on l'ajoute au premier liquide filtré obtenu après évaporation à sec avec l'acide nitrique.

La solution de sulfure de sodium renferme l'étain et le phosphore. On l'acidifie par l'acide chlorhydrique, chauffe légèrement et traite par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre le sulfure d'étain, on le lave à l'eau bouillante, puis on le calcine dans un creuset de porcelaine et on pèse l'oxyde d'étain résultant.

Le liquide clair séparé du sulfure d'étain est débarrassé de l'hydrogène sulfuré par ébullition. On peroxyde au moyen de 2 centimètres cubes d'acide nitrique et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure. Après avoir séparé, par filtration, le soufre précipité, on concentre à 100 centimètres cubes, on ajoute de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline, puis de l'acide nitrique jusqu'à réaction acide, puis enfin du molybdate d'ammoniaque. On termine le dosage d'après les méthodes connues.

La solution acide obtenue après avoir évaporé à sec la première solution et l'avoir reprise par l'acide nitrique, est neutralisée par la soude caustique, puis très légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. On ajoute 10 grammes d'acétate de soude, 300 centimètres cubes d'eau chaude,

et l'on fait bouillir pendant cinq minutes. On filtre et lave. Si le précipité est volumineux, il est à présumer que la soudure primitive contenait de l'aluminium. On redissout ce précipité dans un peu d'acide chlorhydrique et l'on fait une seconde précipitation à l'acétate comme précédemment. Dans les solutions acétiques réunies on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc est filtré, lavé et transformé en oxyde par calcination.

Le précipité d'acétate d'alumine est dissous dans l'acide chlorhydrique. On étend à 250 centimètres cubes et l'on précipite par l'ammoniaque. On filtre l'alumine et on la pèse après calcination.

Certaines soudures contiennent également du plomb. Dans ce cas, la solution nitrique séparée de l'acide métastannique est concentrée à un petit volume. On ajoute 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 $^{0}/_{0}$ et l'on évapore jusqu'à dégagement de fumées blanches. Après refroidissement, on reprend par 100 centimètres cubes d'eau, on agite, puis on laisse reposer pendant une heure dans un lieu chaud. On filtre et lave avec de l'eau contenant 5 $^{0}/_{0}$ d'acide sulfurique. On termine le dosage du sulfate de plomb par les méthodes ordinaires.

Le zinc est dosé dans le liquide clair débarrassé du sulfate de plomb.

Analyse de l'alumine

1° Alumine hydratée. — Dans l'alumine hydratée, on dose l'eau, la silice et le carbonate de soude.

Eau. — On calcine 1 gramme de l'échantillon dans un creuset bien fermé, en chauffant d'abord doucement, puis au chalumeau à gaz pendant vingt minutes. La perte par calcination représente l'eau et l'acide carbonique provenant du carbonate de soude. On calcule cet acide carbonique d'après la soude dosée d'autre part, et on le retranche du résultat.

Silice. — L'alumine hydratée est soluble dans l'acide sulfurique à 42°B, tandis que la silice reste inaltérée dans les mêmes conditions. On prépare l'acide sulfurique à 42°B, en mélangeant 900 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 1 290 centimètres cubes d'eau.

On traite 5 grammes d'alumine hydratée par 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 42°B, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'alumine semble dissoute en totalité. On étend à 100 centimètres cubes et l'on fait bouillir. Après filtration, le résidu est lavé, séché, et fondu avec 1 gramme de bisulfate de potasse. On laisse refroidir, reprend la masse par l'eau, filtre, lave, calcine et pèse le résidu dans un creuset de platine. On traite alors ce résidu calciné par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, puis on évapore à sec, calcine et pèse le nouveau résidu. La différence des deux pesées représente la silice.

Carbonate de soude. — Le dosage de la soude s'effectue de la même manière dans l'alumine hydratée et dans l'alumine calcinée. Dans le premier cas, on calcule la soude en carbonate ; dans le second, en soude caustique. La méthode est, d'ailleurs, la même que pour le dosage du sodium dans l'aluminium métallique.

2° Alumine calcinée. — L'eau et la soude sont déterminées comme dans l'alumine hydratée.

Silice. — On fond 1 gramme d'alumine finement pulvérisée avec 10 grammes de bisulfate de potasse. On reprend la masse par l'eau et l'on filtre. Le résidu insoluble est calciné, puis fondu avec 1 gramme de carbonate de soude. On reprend par 15 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 $^{0}/_{0}$ dans une capsule de porcelaine recouverte d'un verre de montre. Après dissolution des matières solubles, on évapore à sec jusqu'à dégagement de fumées blanches. On refroidit, reprend par l'eau, filtre, lave, sèche, calcine et pèse le résidu. Puis on reprend ce résidu par l'acide fluorhydrique, et, après une seconde calcination, on pèse le nouveau résidu. La différence des deux pesées représente la silice.

Analyse de la bauxite

On opère sur 1 gr. 5 de bauxite finement pulvérisée et préalablement séchée à 100°C. On attaque dans une capsule de porcelaine par 50 centimètres cubes du mélange acide dont nous avons précédemment indiqué la composition. On évapore jusqu'à dégagement de fumées blanches, reprend par 100 centimètres cubes d'eau et maintien à l'ébullition pendant dix minutes. On filtre et lave à l'eau chaude. Le liquide filtré et les eaux de lavages doivent occuper 175 centimètres cubes.

Le résidu insoluble est calciné. Il est formé en majeure partie de silice, avec un peu d'acide titanique, d'oxyde de fer et d'alumine. On le pèse dans un creuset de platine, puis on le reprend par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. Après évaporation et calcination, on pèse le nouveau résidu. La différence des deux pesées représente la silice.

Ce nouveau résidu est fondu avec 1 gramme de bisulfate de potasse, puis on place la masse refroidie dans le bécherglas qui contient la liqueur sulfurique provenant de l'attaque de la bauxite. Le petit résidu laissé par cette fusion est composé de silice que l'on pèse et ajoute à la silice pesée précédemment.

La solution sulfurique renferme alors la totalité de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'acide titanique. On complète le volume à 550 centimètres cubes et l'on agite. On prélève 50 centimètres cubes de cette solution (représentant 0gr.3 de bauxite), on étend à 300 centimètres cubes, on ajoute 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, puis de l'ammoniaque en léger excès. On fait bouillir pendant cinq minutes, filtre et lave à l'eau bouillante. On recherche si le liquide filtré ren-

ferme encore de l'alumine en le maintenant à l'ébullition pendant quelques instants. Finalement, on pèse le précipité après calcination. Il renferme l'alumine, l'oxyde de fer et l'acide titanique.

Acide titanique. — On prend 100 centimètres cubes de la solution sulfurique primitive (représentant 0 gr. 6 de bauxite) et l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité permanent ; puis on redissout ce précipité au moyen d'une goutte ou deux d'acide sulfurique dilué, et l'on étend à 400 centimètres cubes. Si la bauxite est riche en fer (ce que l'on constate à la coloration jaune de la liqueur) on réduit au moyen d'un courant d'acide sulfureux gazeux, sinon, on fait simplement usage d'une dissolution concentrée de ce gaz. On fait bouillir pendant une heure en ajoutant, de temps à autre, une petite quantité d'acide sulfureux. On filtre le précipité d'acide titanique et on le lave à l'eau bouillante. Si le précipité est jaune (présence de fer), on le fond avec 1 gramme de bisulfate de potasse, on reprend la masse par l'eau et l'on titre le fer au permanganate après réduction par le zinc.

Oxyde de fer. — On ajoute à 50 centimètres cubes de la solution primitive 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et 1 gramme de zinc en grenaille. Après réduction, on titre le fer au permanganate.

Pour les minerais très purs, et ne renfermant, par conséquent, que de très petites quantités de fer, on opère sur 0 gr. 5 de minerai pulvérisé que l'on place dans un grand creuset de platine avec 3 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 °/₀ et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On évapore jusqu'à dégagement de fumées blanches. On chasse l'excès d'acide sulfurique par la chaleur ; puis, après refroidissement, on reprend par l'eau et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué. On réduit, comme précédemment, par la grenaille de zinc et titre au permanganate.

Eau et matière organique.— On calcine 0 gr.3 de bauxite, d'abord à feu modéré, puis au chalumeau à gaz jusqu'à poids constant. La perte de poids représente l'eau et la matière organique.

Dosage de la silice dans les scories.

Par **M. J. H. Meeker.**

(*The journal of the American Chemical Society*, vol. XIX, nº 5.

On a reconnu, depuis longtemps, que la silice n'est pas rendue complètement insoluble par une seule évaporation à sec en présence d'acide chlorhydrique. Dans certains cas, plusieurs évaporations consécutives peuvent même ne pas la déshydrater complètement. De plus, à moins que la température ne soit réglée avec soin, une partie de la silice peut se recombiner avec les bases présentes. Dans ce cas, ou bien elle forme des silicates très difficilement solubles, ou bien elle passe de nouveau en solution lorsqu'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique. L'ébullition, en présence d'eau, est un excellent moyen de déshydrater la silice ; l'action de l'acide sulfurique concentré s'exerce dans le même sens, et Drown a tiré parti de ce fait pour le dosage du silicium dans les fontes.

Je me propose de montrer que la méthode de déshydratation de la silice par l'acide sulfurique concentré fournit un moyen très simple de dosage de la silice dans les scories de haut-fourneau. Non seulement l'acide sulfurique fournit une silice parfaitement insoluble, mais encore il offre l'avantage de désagréger certains composés réfractaires que renferment les scories, et de fournir, par conséquent, une silice très pure.

Les composés qui gênent principalement le dosage de la silice par les procédés ordinaires sont : le spinelle (aluminate de magnésie) et certaines combinaisons complexes du titane. Dans toute scorie contenant ces substances, il est impossible de doser exactement la silice, soit par attaque directe à l'acide chlorhydrique, soit même par attaque à l'acide chlorhydrique après fusion avec du carbonate de soude.

Le spinelle pur est complètement décomposé par fusion à très haute température avec du carbonate de soude. Mais lorsque le spinelle est associé à la scorie de haut-fourneau, sa décomposition,par ce procédé, est extrêmement difficile. Au contraire, une scorie renfermant jusqu'à 5 °/₀ de spinelle est désagrégée facilement par l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Lorsque le spinelle pur est traité par l'acide sulfurique concentré et bouillant, il se prend en une masse dure.La surface de la masse est transformée en sulfates de magnésie et d'alumine,et ces sels, étant insolubles dans l'acide sulfurique concentré, forment, à la surface, une enveloppe protectrice qui empêche toute nouvelle attaque du spinelle. Par traitement à l'eau, ces sulfates se dissolvent, et, en répétant plusieurs fois l'opération, on peut arriver à désagréger ainsi toute la masse.

Au contraire, si le spinelle se trouve associé à la scorie de haut-fourneau, une seule attaque à l'acide sulfurique concentré et bouillant suffit à le désagréger en totalité. Cette anomalie n'est qu'apparente, et s'explique aisément par l'état de division où se trouve la petite quantité de spinelle dans toute la masse de scorie. Ainsi, avec une scorie renfermant jusqu'à 3.5 °/₀ de spinelle, on peut obtenir, du premier coup, une silice parfaitement pure, en suivant les indications que je donnerai plus loin.

On pourrait croire qu'en traitant par l'acide chlorhydrique la silice impure fournie par la méthode ordinaire d'attaque à l'acide chlorhydrique, et en pesant le résidu, on obtiendrait pour la silice des résultats exacts. En fait, il n'en est rien, uniquement pour cette raison que le résidu d'attaque contient d'autres substances que le spinelle et la silice. Si le résidu renferme des corps susceptibles d'être transformés en d'autres corps par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, le résultat final ne sera exact que si la calcination produit la réaction inverse, c'est-à-dire retransforme ces nouveaux composés en ceux qui leur avaient donné naissance.

Supposons, par exemple, une silice impure obtenue au cours de l'analyse et contenant, entre autres impuretés, un composé insoluble de titane, de l'aluminium, du magnésium, du fer, de la potasse ou de la soude. Cette silice impure étant traitée par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, la silice se vaporisera à l'état de fluorure de silicium, et les métaux seront transformés en sulfates. En calcinant fortement le résidu, l'aluminium, le magnésium et le fer repasseront à l'état d'oxydes où ils étaient primitivement. Mais il n'en sera pas de même des métaux alcalins qui resteront à l'état de sulfates ou se volatiliseront si la température atteint celle du rouge blanc. Dans ces conditions, le résultat du dosage de silice sera évidemment faux.

Voici un exemple. Une silice de haut-fourneau m'a donné, par l'analyse ordinaire, les résultats suivants :

Silice et impuretés	35,42 °/₀
Impuretés dosées par traitement à l'acide fluorhydrique	5,88 —
Silice	39,44 —

Il s'agit là d'un cas exceptionnel, puisque la proportion d'impuretés excède rarement 1 °/₀. Quoiqu'il en soit, le chiffre de 29,54 °/₀ pouvait être considéré comme représentant, dans l'essai en question, la teneur exacte de la scorie en silice. Mais, ayant remarqué que le spinelle se dissout aisément dans l'acide sulfurique, j'eus l'idée de recommencer l'analyse en tirant parti de cette propriété. J'obtins les résultats suivants :

Silice et impuretés	31,20 °/₀
Impuretés dosées par traitement à l'acide fluorhydrique	0,20 —
Silice	31,00 —

En d'autres termes, le premier résultat était trop faible d'environ 1,5 °/₀. En examinant cette scorie, je remarquai qu'après traitement par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide fluorhydrique, il restait un résidu représentant 3,81 °/₀ du poids de la scorie. Ce résidu n'était pas entièrement décomposé par l'acide sulfurique (probablement par suite de transformations déterminées par la combustion du filtre et la calcination), mais, comme le montre la dernière analyse, il était soluble dans l'acide sulfurique lorsqu'on faisait agir cet acide directement sur la scorie.

Voici, maintenant, la méthode que je propose pour le dosage exact de la silice dans les scories de haut-fourneau ;

On place 0 gr. 5 de scorie finement pulvérisée dans une capsule de porcelaine de 10 centimètres de diamètre. On recouvre la substance d'eau froide (environ 3 centimètres cubes) et l'on agite pour bien délayer la masse et éviter la formation de grumeaux. On ajoute alors 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on agite vivement. Dès que l'attaque semble terminée, et avant que la masse ne se soit prise en gelée, on ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique (un volume d'acide concentré pour un volume d'eau), on agite, on lave l'agitateur que l'on retire, et l'on recouvre la capsule d'un entonnoir. On la place alors sur une toile métallique, et l'on chauffe au moyen d'un bec Bunsen jusqu'à ce que les fumées blanches d'acide sulfurique commencent de se dégager au niveau du bord de l'entonnoir. Après refroidissement, on lave l'entonnoir, on ajoute environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on étend d'eau. On recouvre la capsule d'un verre de montre et l'on fait bouillir doucement pendant une minute. On filtre à la trompe, on lave à l'acide chlorhydrique bouillant ($d = 1{,}10$), puis à l'eau bouillante. Finalement, on sèche la silice et on la pèse après calcination. Cette silice est remarquablement pure. S'il s'agit de scories grenaillées dans l'eau froide, la proportion d'impuretés varie de 0,05 à 0,20 °/₀.

J'ai comparé, pour quatre scories, la méthode que je viens de décrire et celle qui consiste à évaporer à deux reprises le produit de l'attaque en présence d'acide chlorhydrique. Les résultats ont été les suivants :

Evaporation en présence d'acide chlorhydrique	Evaporation en présence d'acide sulfurique
36,00 °/₀	36,06 °/₀
35,52 —	35,62 —
34,24 —	34,74 —
35,76 —	35,96 —

Si la méthode est exécutée comme je viens de le dire, la silice obtenue est absolument exempte de sulfate de chaux. Malheureusement, cette méthode n'est utilisable que pour le dosage de la silice seule. Des essais en vue de déterminer l'alumine et la chaux dans la solution filtrée ont complètement échoué. Les résultats sont toujours trop faibles.

La silice obtenue est toujours dure et très dense. Il y a donc moins de chances de perte pendant la calcination. Enfin, elle est beaucoup moins hygroscopique après calcination, et sa pesée finale est très exacte.

BIÈRE. — FERMENTATIONS

Les hydrates de carbone de l'orge.

Par MM. **Cross** et **Bevan**.

(*Journal of the federated Inst. of Brewing.* 1-97, p. 2).

Le but de ce travail est surtout d'étudier la constitution d'un groupe important d'hydrates de carbone existant dans les céréales et surtout dans leur paille ; ces substances fournissent par les acides concentrés du furfurol, et on peut leur donner le nom de furfuroïdes ; ils constituent 1/4 du poids de la paille mûre. Ils ne sont pas sensiblement modifiés par l'action des alcalis, car, dans les fabriques de papier, la paille qui a été chauffée avec 3 % de soude, à quatre atmosphères, et qui a perdu près de la moitié de son poids, fournit à peu près autant de furfurol qu'avant le traitement. Au contraire les acides sous pression amènent la dissolution des furfuroïdes.

En neutralisant par la chaux la solution acide des furfuroïdes, le liquide filtré fermente, mais incomplètement. Ceci mérite d'attirer l'attention, car les enveloppes du malt ont la même composition à peu près que la paille et il restera à déterminer quelle proportion de ces substances partiellement fermentescibles peut être extraite pendant le brassage.

On peut considérer les grains des céréales comme contenant 33 % en moyenne de ligno-cellulose, 25 % de cellulose résistante, 21 % de furfuroïdes et 21 % d'hémi-celluloses, c'est-à-dire, si l'on veut, un mélange de groupements hexoses et des furfuroïdes, réunis pour former de la cellulose sous diverses formes inégalement résistantes à l'action hydrolysante.

La répartition des furfuroïdes est à peu près la suivante :

	Furfurol %
Grain entier	5,5
Endosperme seul	3,7
Malt	5,3
Tiges germées à l'obscurité	4,9

En opérant sur des plants cultivés les uns sans engrais, les autres au maximum d'engrais, on constate que les conditions de nutrition par le sol sont sans influence sur l'assimilation des furfuroïdes.

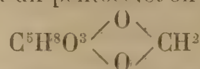
De même, en comparant les grains récoltés en 1894 et 1895, c'est-à-dire pendant des années tout à fait différentes comme conditions climatériques, on trouve, à ces époques, les mêmes quantités de furfuroïdes, c'est-à-dire que la richesse du grain en furfuroïdes est indépendante des conditions atmosphériques.

Si l'on traite les tissus végétaux successivement par la potasse et par les acides, et si l'on dose les furfuroïdes dans le résidu, on constate que les furfuroïdes résistent bien à ces traitements, et par conséquent qu'ils constituent une portion importante des tissus permanents.

On a isolé les furfuroïdes sous forme d'une gomme incolore correspondant à la formule $C^6H^{10}O^5$ fournissant 39 à 42 % de furfurol — pouvoir réducteur 110-115 en glucose. — osazone fondant à 148-153°.

L'eau oxygénée fournit une réaction caractéristique en donnant de l'acide carbonique. 21 % du poids de matière employée ; avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, il se produit une coloration jaune passant au bleu par la chaleur.

Ces caractères sont à plusieurs points de vue identiques à ceux des pentoses ; nous avons donc un dérivé des pentoses, mais en C^6 ; d'après l'action du peroxyde d'hydrogène, le produit doit contenir un groupement formyl, combiné à un pentose, et on peut représenter le corps par la formule :



Ce serait un terme de passage entre les pentoses et les hexoses dans la plante ; on a examiné, au point de vue des furfuroïdes, l'orge à diverses périodes, on a fait fermenter le liquide résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur la plante, et on a pu ainsi déterminer la proportion de furfuroïdes fermentescibles.

On a consigné les résultats dans le tableau suivant :

Date	Age	Matières organiques % des tissus dans la solution acide	Furfurol % avant fermentation	Furfurol % après	Réduction avant	Réduction après	Furfuroïdes disparus %	Point de fusion des osazones
26 mai	7 semaines	30,1	16,1	0	52,1	7,1	100	185°
16 juin	10 »	30,2	24,1	0	81,1	5,4	100	195°
15 juillet	14 »	53	20,4	3,2	49,6	8,8	80	176°
4 août	17 »	25	28,4	7,7	80,1	25	74	175°
13 »	19 »	33,8	26,8	15,3	77,1	26,7	43	127°

Les céréales sont utilisées à deux points de vue : 1° Comme aliment. 2° Comme matière première pour les industries de la fermentation. Les auteurs examinent sommairement la première question.

Pour la seconde, ils ont pris des essais directs pour déterminer quelle est la portion des furfuroïdes qui est susceptible de fermenter ; on a employé l'action des acides dilués sur les grains à 100-140°.

Des drèches donnant primitivement 12,4 % de furfurol, ont été bouillis pendant deux heures en vase ouvert avec de l'acide sulfurique dilué et on a dosé les furfuroïdes dans ce liquide :

Concentration de l'acide	Furfurol %	Proportion de furfuroïdes extraits
(a) 0,5 % SO^4H^2	8,3	67 %
(b) 1 »	11,4	92
(c) 2 »	11,4	92

Les liquides *b* et *c* sont neutralisés par la chaux et fermentés ; on trouve :

	Avant	Après	Disparu %
Furfurol	22,9	8,3	64
Pouvoir réducteur	37	15,6	58

Il en résulte que les furfuroïdes forment une large proportion des sucres réducteurs disparus. Le procédé d'extraction des furfuroïdes des drèches a été breveté par Thascher E. P. n° 15531-1895. Les auteurs ont été chargés de faire des analyses sur les moûts fermentés ayant reçu de l'extrait de drèches ; ils communiquent seulement des résultats provisoires.

N° 1 Moût houblonné refroidi et fermenté.
N° 2 — additionné d'une petite quantité de l'extrait de drèches.
N° 3 — — de la totalité de l'extrait de drèches.

Les densités étaient les suivantes au début et à la fin de la fermentation :

	Début	Fin
N° 1	1 052,6	1 011
N° 2	1 053,7	1 011,4
N° 3	1 094,4	1 018

Ces résultats paraissent très intéressants pour les distilleries et pour la brasserie. La bière est un liquide si délicat, que l'on doit se montrer très réservé avant de songer à introduire des modifications aussi importantes dans les procédés habituels de fabrication.

Contribution à l'étude de l'action diastatique sur l'amidon.

Par **M. H. Mittelmeïer.**

(*Mittheil. der Œst. Versuchs Station für Brau. und Malzerei*, VIIe fascicule).

Ce travail renferme quelques observations relatives aux premières phases de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase, et il conduit à prouver l'existence dans les produits de la saccharification d'un isomère du maltose.

Il est d'abord nécessaire de rappeler ce que l'on doit entendre par isomaltose, et l'action de la diastase sur ce corps. Fischer a obtenu, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le glucose, un sirop dont l'osazone fondait entre 150 et 153°. Il a donné au sucre contenu dans ce sirop le nom d'isomaltose.

Bientôt après, Lintner obtenait avec le résidu solide de la bière et les produits de saccharification de l'amidon une osazone correspondant à l'isomaltosazone de Fischer — et il admit que, pendant la saccharification, il se produisait de l'isomaltose.

Il est peu vraisemblable qu'à côté du maltose et de l'isomaltose, on n'ait pas d'autres sucres isomères : on obtient en effet, après l'élimination du maltose, une osazone dont le point de fusion est très inférieur à celui de l'isomaltosazone, ce qui s'expliquerait par l'existence d'un mélange de deux ou de trois osazones. Mansche a trouvé dans un moût, après fermentation par la levure Saaz, une

osazone fondant à 125° ; enfin A. Bau a constaté que la levure Saaz fermente seulement une partie de l'isomaltose de Lintner, tandis que la levure de Frohberg le détruit complètement ; il distingue d'après cela deux variétés : α-isomaltose fermenté par les levures Saaz, et β-isomaltose inattaqué par elles ; d'après Bau ces deux sucres donneraient la même osazone.

On peut conclure de ces faits, comme très vraisemblable, que l'isomaltose de la saccharification est un mélange d'isomères inconnus du maltose, l'un d'eux pouvant être identique à l'isomaltose de Fischer.

Lintner et ses collaborateurs avaient annoncé d'abord que l'isomaltose était facilement et complètement changé en maltose par la diastase ; depuis, il a rectifié cette assertion, et indiqué que la transformation complète n'est pas possible et qu'on arrive seulement dans les cas favorables à 30 $^{0}/_{0}$.

Si l'isomaltose, ou plus exactement les isomères du maltose, pouvaient se changer en maltose par la diastase, un procédé analytique très important pour l'étude des produits de la saccharification serait supprimé, car il serait impossible de distinguer si le maltose est un produit direct ou secondaire de l'action de la diastase ; et, de la formation de nouvelles doses de maltose, en ne pourrait rien déduire quant à la nature vraie des sucres qui leur aurait fourni ce nouveau maltose.

On a constaté d'abord que la diastase n'est pas capable de changer en maltose les isomères de ce sucre ; en effet, en précipitant par l'alcool la bière concentrée, et purifiant le produit par dissolution dans l'eau et reprécipitation à l'alcool, on obtient avec cette substance une osazone fondant à 148-152° après trois cristallisations.

En traitant par la diastase le produit retiré de la bière, on obtient de même une osazone fondant de 149 à 152°, c'est-à-dire au même point que sans diastase. La détermination du point de fusion ne paraît pas un caractère suffisant pour décider la présence ou l'absence du maltose ; on a cherché à distinguer au microscope dans le produit les aiguilles typiques de la maltosazone, mais cet examen a donné des résultats négatifs, aussi bien pour le sucre de la bière que pour l'isomaltose de l'amidon, traité par la diastase.

On a essayé d'étudier les premières phases de la saccharification en vue de déterminer la manière dont commence l'hydrolyse de l'amidon. Quand la diastase agit sur l'amidon seulement jusqu'à liquéfaction complète de l'empois, l'iode donnant encore une coloration bleue intense, le liquide réduit la liqueur de Fehling d'une façon faible, mais cependant sensible. Se fondant sur le fait que les sucres seuls réduisent le Fehling, et non les dextrixes, Musculus avait émis l'idée qu'au début l'amidon se scindait en un sucre et une dextrine, cette dernière subissant ensuite une série de dédoublements qui fournissent chacun un sucre et une dextrine plus simples. Au contraire, d'après Payen, il se forme d'abord uniquement de la dextrine, qui, par une hydrolyse ultérieure, fournit le sucre. Lintner adopte une théorie analogue, et il ne considère pas que l'existence d'un pouvoir réducteur au début soit un obstacle. En effet, dit-il, il peut se faire que par exemple des molécules d'amylodextrine soient au même moment, les unes au début, les autres à la fin de leurs transformations ; il n'est donc pas étonnant que, même au commencement de la saccharification, on puisse tiouver du maltose et de l'isomaltose.

Scheibler et Mittelmeier ont étudié d'abord l'hydrolyse d'un hydrate de carbone mieux connu, le mélitriose, et montré qu'elle a lieu en deux phases. La première se produit facilement et dédouble le mélitriose en un hexose et un biose, le mélibiose ; la deuxième amène la décomposition du mélibiose en deux nouveaux hexoses, le glucose et le galactose. Si l'inversion était faite sans ménagement, elle donnerait simplement trois hexoses, le fructose, le glucose et le galactose. Un autre sucre, le mélézitose, donne de même, comme produit intermédiaire, le suranose isomère du maltose.

Un argument important contre une décomposition graduelle de la molécule d'amidon est la grande résistance que présentent les dextrines finales à l'action de la diastase. Lintner, pour l'expliquer, admet que l'achroo dextrine, une fois formée, prend une forme stable, tandis que, dans certaines conditions favorables, elle se trouve à l'état naissant, et dans ce cas peut être changée en sucre. Il est difficile de comprendre comment l'action de la diastase peut donner deux formes d'un même corps, ayant des propriétés aussi différentes.

On a cherché si, dans l'action diastasique poussée seulement jusqu'à la liquéfaction, il se formait réellement un sucre ; Scheibler et Mittelmeier ont constaté en effet que la dextrine avait un faible pouvoir réducteur. On a fait un empois de 50 grammes d'amidon, et traité par la diastase à 65° jusqu'à liquéfaction ; on a fait bouillir, et après concentration, précipité par l'alcool, jusqu'à ce que le liquide filtré ne donnât plus de coloration bleue ou violette. On a pu facilement arriver à obtenir pour cette liqueur une coloration rouge à l'iode. On a ajouté alors de l'alcool au liquide, jusqu'à précipitation de toute substance donnant une coloration à l'iode. La solution alcoolique a été évaporée, le résidu purifié par dissolution dans l'eau et précipitation à l'alcool, et on a obtenu finalement environ 1 gramme d'un corps ayant toutes les propriétés de l'achroo-dextrine de Lintner. Ce corps se forme donc dès le début de la saccharification. D'autre part, en évaporant

l'alcool d'où l'on avait précipité l'achroo-dextrine, on obtient comme résidu un corps réduisant fortement le Fehling, et donnant après 2 heures 1/2 d'ébullition, une osazone, en grande partie soluble dans l'eau bouillante, c'est-à-dire une biosazone. On obtenait en même temps une petite quantité d'une osazone insoluble dans l'eau bouillante, sans doute la glucosazone. L'osazone soluble à chaud fondait à 150-160°, et son aspect au microscope n'avait rien de particulier. Dans un autre essai du même genre, mais où la diastase avait agi un peu plus lontemps, on a obtenu une osazone gélatineuse.

Nous voyons donc que,dès le début de l'hydrolyse,on peut trouver l'amylo, l'érythro, l'achroodextrine et un sucre. On peut se demander maintenant si les dextrines du début sont identiques à celles qui se forment plus tard et fournissent les mêmes réactions à l'iode.

Pour l'érythrodextrine, le hasard a fourni une réponse à cette question : en effet, en abandonnant à elle-même la solution aqueuse de l'érythrodextrine, il se produit un précipité pulvérulent qui augmente avec le temps. Ce précipité ne donne aucune coloration avec l'iode, il se dissout facilement dans l'eau chaude et ne se dépose pas par refroidissement ; cette solution se colore fortement en rouge par l'iode ; avec le temps, elle abandonne de nouveau un précipité, plus rapidement dans les solutions concentrées.

Ceci prouve que les dextrines colorées par l'iode, et qui se forment au début de la saccharification, sont différentes de celles qui se forment à la fin. Nous pouvons appeler la dextrine du début érythrodextrine primaire, tandis que nous désignerons sous le nom de secondaire celle qui se forme dans une saccharification complète.

La quantité d'érythrodextrine primaire insoluble représentait environ 0 gr. 5 pour 50 grammes de fécule traitée — il est vraisemblable qu'on en obtiendrait davantage en interrompant la saccharification moins vite.

La séparation de l'érythrodextrine sous forme insoluble fournit un moyen commode de purification. Au microscope, cette dextrine précipitée se présente sous forme de houppes cristallines, mais sans forme définie ; elle se dissout complètement dans l'eau vers 80° ; en ajoutant à la solution froide de l'alcool, il se forme peu à peu un précipité cristallin, mais différent comme aspect de celui qui se produit à la longue par le seul repos. Ces propriétés différentes obligent à distinguer dans l'érythrodextrine primaire les variétés soluble et insoluble ; il semble que l'on puisse considérer la variété insoluble comme résultant de la condensation de deux ou plusieurs molécules de la variété soluble, cette combinaison étant détruite par l'eau à 80°.

L'érythrodextrine primaire se dissout dans la phénylhydrazine, et réduit sensiblement la liqueur de Fehling. Son pouvoir rotatoire est d'environ 170°. En évaporant à sec une solution d'érythrodextrine, le résidu ne se dissout plus que dans l'eau chaude, il se comporte comme la variété insoluble.

L'analyse élémentaire fournit C = 43,55 $^0/_0$ H = 6,80 $^0/_0$. On ne peut compter sur ces nombres pour établir la formule : il vaut mieux s'adresser à la méthode cryoscopique qui permettra de déterminer si les érythrodextrines primaires et secondaires ont la même grandeur moléculaire.

Au point de vue des bioses se formant dans l'action diastasique, on a traité 5 grammes d'érythrodextrine primaire par 0 gr. 2 de diastase pendant trois jours, chaque jour la température étant maintenue à 60-65° pendant 10 heures. Le produit donne avec l'acétate de phénylhydrazine une osazone qui se laisse facilement séparer par filtration ; après cristallisation dans l'eau bouillante, l'examen au microscope y montre les feuilles de la maltosazone avec une moindre quantité de globules cristallins. Après deux ou trois cristallisations le point de fusion reste constant entre 173 et 175°. Ce point élevé montre qu'il s'est formé surtout du maltose. En outre, on a obtenu une trace de glucosazone fusible à 210° et insoluble dans l'eau chaude.

La différence de nature chimique entre les érythrodextrines primaire et secondaire se manifeste d'une façon nette avec l'acétate de phénylhydrazine. En effet, on a vu que l'érythrodextrine primaire traitée par la diastase donne surtout du maltose ; au contraire la dextrine secondaire donne dans les mêmes conditions une osazone résineuse se filtrant mal, et ne contenant pas de cristaux de maltosazone aussi facilement reconnaissables ; la dextrine secondaire se laisse donc plus aisément attaquer par la diastase.

L'érythrodextrine primaire présente un intérêt particulier en ce qu'on lui attribue généralement les troubles dits d'érythrodextrine, en admettant que le trouble est dû à la présence d'alcool après la fermentation. On a fait l'essai suivant : à 100 centimètres cubes de bière de Vienne à 6,1 $^0/_0$ d'extrait, on a ajouté assez d'érythrodextrine secondaire pour élever l'extrait à 14-15° ; aucun trouble ne s'est produit même à 0°, et il n'est apparu que par addition de 45 centimètres cubes d'alcool absolu aux 100 centimètres cubes de bière. Ce n'est donc pas l'alcool de la bière qui cause le trouble et il est plus vraisemblable d'admettre qu'il se produit un précipité d'érythrodextrine comme celui qu'on a signalé plus haut en solution aqueuse.

L'achroodextrine que l'on a séparée de l'érythrodextrine primaire, et débarrassée de sucre par des traitements répétés à l'alcool, se dissout dans la phénylhydrazine et réduit le Fehling plus énergiquement que l'érithrodextrine primaire. Traitée par la diastase, elle fournit une osazone

contenant beaucoup de cristaux de maltosazone, et qui, après trois cristallisations, fond vers 160-163°. Ceci distingue nettement aussi l'achroodextrine primaire de la secondaire.

On n'a pu observer sur l'achroodextrine primaire aucune formation de précipité. La solution aqueuse, traitée par l'alcool, se précipite en majeure partie à l'état cristallin ; le reste cristallise en 24 heures sur les parois et au fond du vase ; les cristaux sont formés d'aiguilles groupées en étoiles.

Il est vraisemblable que l'on obtiendrait de meilleurs rendements en dextrine primaire en prolongeant la durée d'action de la diastase, par exemple jusqu'à coloration violette à l'iode. L'expérience suivante prouve que l'action des acides sur l'amidon donne aussi naissance à l'érythrodextrine et à l'achroodextrine primaires : 100 grammes d'amidon avaient été abandonnés plusieurs mois à la température ordinaire avec 12 % d'acide chlorhydrique ; après avoir fait chauffer et filtré, le liquide donnait à l'iode une coloration rouge violacée. Le liquide contient beaucoup de sucre, mais ne fournit avec l'alcool aucun précipité de dextrine. On a lavé à l'eau le résidu d'amidon, puis on l'a chauffé avec de l'eau et filtré la solution ; elle abandonne au bout de quelques jours un précipité de 25 grammes. Ce produit se comporte donc comme l'érythrodextrine primaire.

On voit d'après ces faits qu'il serait inexact d'admettre, pour la saccharification, une dégradation progressive jusqu'à l'achroodextrine secondaire, celle-ci étant finalement changée en sucre. Il semble plus juste d'admettre l'hypothèse suivante : l'amidon se dédouble d'abord en deux molécules d'amylodextrine, c'est-à-dire se colorant en bleu par l'iode ; ces deux molécules sont chimiquement différentes, et elles donnent chacune des dérivés différents ; en outre, l'une est bien plus sensible que l'autre à l'action de la diastase. Pendant que l'une est arrivée seulement à former une dextrine se colorant en rouge, l'autre a parcouru toutes les phases comprises entre l'amylodextrine et le sucre. Cette hypothèse rend compréhensible la présence simultanée de sucre et de dextrine à molécule complexe.

Il est donc probable aussi que le nombre des dextrines différentes est plus élevé qu'on ne l'admet d'habitude. Nous nous proposons d'appliquer la méthode de l'hydrolyse fractionnée non seulement aux diverses phases de la saccharification, mais encore aux diverses dextrines précipitées par l'alcool.

L'auteur a pu, au cours de ses recherches, constater une fois de plus la formation d'osazones gélatineuses, surtout quand on fait agir la diastase sur l'achroodextrine secondaire ; il a isolé une osazone paraissant répondre à un isomère du maltose.

Pour cela, il a traité l'empois d'amidon par une infusion de malt, jusqu'à disparition de toute coloration à l'iode, puis il en a précipité l'achroodextrine par l'alcool ; le précipité a été dissous dans 10 fois son poids d'eau et traité 32 heures par le malt vert à 60-70° ; on filtre et on fait agir l'acétate de phénylhydrazine, et le liquide refroidi complètement est enfin filtré. On trouve sur le filtre un corps gélatineux, laissant voir au microscope de nombreuses aiguilles cristallines. On redissout dans l'eau bouillante, et, profitant de ce que les cristaux se déposent plus vite que le corps gélatineux, on peut obtenir ce dernier tout à fait exempt de cristaux. On agite fortement le corps gélatineux, on l'essore et on le sèche sur des plaques de terre poreuse. On peut aussi soumettre cette gelée à une basse température et laisser fondre doucement : on a un précipité à peu près solide. Avec 10 grammes d'achroodextrine, on obtient 2 gr. 1 de gelée sèche, on la pulvérise finement, lave à l'éther, et dissout dans un mélange de une partie alcool absolu et 1/3 de partie d'éther anhydre et on filtre. Celui-ci retient une petite quantité d'un corps soluble facilement dans l'eau froide. On distille la solution, on redissout le résidu dans l'eau chaude, essore et sèche sur un verre de montre dans le vide, puis à 100°. Le produit donne la composition de la maltosazone ; c'est en tout cas une biosazone, son point de fusion étant entre 145 et 148°. L'auteur donne au sucre correspondant le nom de mélamaltose.

Méthodes expérimentales employées pour l'étude des produits d'hydrolyse de l'amidon par la diastase.

Par MM. **Brown** et **Morris**.

(*Journ. of the Chem. Society*, 1897, N° 1).

I. — Détermination de la matière sèche par la densité

Cette détermination est indispensable pour le pouvoir rotatoire moléculaire et le pouvoir réducteur : mais l'évaporation d'un volume connu de la solution est longue et délicate, à cause de la facilité avec laquelle les hydrates de carbone retiennent l'humidité. Cette difficulté avait été reconnue par O. Sullivan, il y a plus de vingt ans, et il l'avait tournée en considérant seulement la densité. En prenant certaines précautions, ce procédé d'évaluation de la matière sèche est aussi exact, quelquefois plus, que l'évaporation directe.

O. Sullivan admettait qu'à 15°5, dans certaines limites de dilution, il y avait un accroissement de densité de 3,85 pour chaque gramme de matière sèche dans 100 centimètres cubes de solution, la densité de l'eau étant prise égale à 1000. Inversement on pourrait, de la densité, déduire la matière par 100 centimètres cubes, en divisant par 3,85, l'excès de la densité du liquide sur celle de l'eau.

Dans un travail publié par les auteurs, avec Heron, en 1879, on a employé également ce diviseur 3,86 et on lui a rapporté les pouvoirs rotatoires et réducteurs ; ce facteur avait été déduit d'expériences de contrôle faites avec le sucre de canne, mais il n'est pas absolument constant, comme le montre une courbe publiée dans ce mémoire. En effet pour une densité de 1055 le facteur est 3.86, mais pour d = 1020, il devient 3,868.

Les auteurs ont constaté d'autre part que le maltose et les mélanges de maltose et de dextrine n'avaient pas le même diviseur que le saccharose ; ainsi, pour le maltose anhydre, ils ont trouvé comme diviseur 3,93 ; il en résulte que les pouvoirs rotatoires et réducteurs calculés antérieurement avec le facteur 3,86, doivent être majorés dans le rapport de 3,93 à 3,86, et qu'une nouvelle correction sera nécessaire, si le facteur correspondant aux dextrines est encore différent ; mais les pourcentages de maltose et de dextrine ne sont pas altérés à condition qu'on emploie les pouvoirs rotatoires et réducteurs exacts du maltose et de la dextrine.

Pour obtenir par dessiccation des valeurs correctes de la matière sèche, les auteurs ont adopté un appareil analogue à celui de Labry de Bruyn et Van Lœrt (*Rec. Trav. chim.*, des Pay-Bas, 1894, 13-218). On introduit la matière dans un petit ballon taré, on le relie par un tube à un ballon analogue contenant de l'anhydride phosphorique et l'on fait le vide. Celui-ci étant établi, on chauffe la matière dans un bain donnant la température désirée pour la dessiccation, et on continue jusqu'à poids constant. Avec cet appareil le maltose peut être déshydraté sans décomposition à 105-106°, le glucose et le levulose également. Quant au produit de l'hydrolyse de l'amidon, ils ne perdent leur dernière trace d'eau que vers 120-130°.

On a déterminé ainsi, d'une part la matière sèche, d'autre part la densité pour diverses substances et on en a déduit le facteur correspondant à diverses concentrations. Rigoureusement, les chiffres indiquent les poids de substance pesée dans l'air, dissous dans un volume de solution égal à celui qu'occupent 100 grammes d'eau à 15°,5 pesés dans l'air.

Pour le maltose anhydre, la concentration variant de 2,5 à 35,7 %, le facteur varie de 3,939 à 3.867, de sorte que la relation entre le diviseur G et la densité D est représentée par l'équation :

$$D = 3{,}9435 - 0{,}00044\,(G - 1000) - 0{,}000001\,(G - 1000)^2$$

Pour le dextrose, le facteur varie de 3,845 à 3,796, la concentration allant de 2,63 à 24,93 % et l'on a de même l'équation :

$$D = 3{,}848 - 0{,}00028\,(G - 1000) - 0{,}0000028\,(G - 1000)^2$$

Pour l'amidon soluble, provenant de diverses préparations, le diviseur varie de 3,998 à 4,012.

En ce qui concerne les produits de saccharification, on a fait plusieurs séries d'essais. La dessication complète est en général obtenue à 110° ; c'est seulement en présence de grandes quantités d'amidon soluble qu'il faut monter à 130°.

Série A. — On arrête la saccharification à la liquéfaction complète ; la matière avait comme constante :

$$[\alpha]_D = 188°{,}6 \quad R = 20°2$$

Le facteur varie de 4,026 à 3,993 suivant la concentration, et la relation trouvée est :

$$D = 4{,}032 - 0{,}0006\,(G - 1000)$$

Série B. — Saccharification plus avancée. $[\alpha]_D = 173°{,}9$ R = 45,4. Facteur variant de 4,009 à 3,975.

$$D = 4.012 - 0{,}00044\,(G - 1000) - 0{,}000001\,(G - 1000)^2$$

Série C.— Saccharification aussi complète que possible. $[\alpha]_D = 149°7$ R = 82,8. Facteur compris entre 3,967 et 3,931.

$$D = 3{,}9742 - 0{,}000403\,(G - 1000) - 0{,}0000014\,(G - 1000)^2$$

En examinant les courbes et les tableaux répondant à divers degrés de saccharification, on constate que le diviseur croît avec le pouvoir rotatoire et diminue quand le pouvoir réducteur s'abaisse, c'est-à-dire qu'il varie en raison inverse de la proportion de maltose.

Si l'on admet que les produits de saccharification sont composés uniquement de maltose et de dextrine, et que le maltose ait la même densité de solution que le maltose pur, on peut déduire de là le diviseur répondant à la dextrine. En effet, si les constantes sont par exemple $[\alpha]_D = 173°9$ et R = 45,4, le diviseur répondant à la densité de 1020 ayant été trouvé de 4,003 ; pour le maltose, le diviseur serait 3,939 répondant à une densité de 45,4 centièmes de 1020 ou 10091, et par suite, celui de la dextrine devient :

$$\frac{20 \times 4{,}003 - 9{,}1 \times 3{,}939}{20 - 9{,}1} = 4{,}056$$

On trouve ainsi que, la densité variant de 1016 à 1065, le diviseur de la dextrine passe de 4.038 à 3.996. On a reconnu d'autre part que le diviseur correspondant à la dextrine, calculé pour une hydrolyse particulière, restait constant pour toutes les autres, quelque fût leur degré d'avancement ; et, en dosant d'une part la matière sèche, d'autre part la calculant par les diviseurs déduits de formules, on trouve accord absolu.

Si l'on désigne par S la densité du moût à 15°,5, la densité de l'eau égale à 1000 étant déduite, par R le maltose apparent pour cent : par d' le diviseur déduit des courbes ou des formules pour une richesse en maltose de $\frac{RS}{100}$, par d'' le diviseur de la dextrine, calculé de la même manière pour une concentration de $\frac{S - RS}{100}$, enfin par D le diviseur pour le liquide résultant de l'hydrolyse, on a la relation :

$$D = \frac{1}{S}\left[\frac{RSd'}{100} - \left(\frac{S - RS}{100}\right) d''\right]$$

On a calculé d'avance les diviseurs par cette formule, pour les densités de 1010, 1020 et 1040, et pour diverses valeurs de $[\alpha]_D$ et de R.

II. — Pouvoir rotatoire moléculaire

On peut définir le pouvoir rotatoire : la déviation imprimée à une lumière de réfrangibilité donnée, par une solution à 10 grammes dans 100 centimètres cubes, avec un tube de 1000 millimètres.

Il faut connaître l'angle de rotation, soit a, la concentration en grammes par 100 centimètres cubes soit C, enfin la longueur en millimètres de la colonne liquide soit L. Le pouvoir rotatoire sera alors donné par :

$$\alpha = \frac{10^4 \times a}{L \times c}$$

C doit être le poids réellement dissous dans 100 centimètres cubes de solution. Si l'on désigne par p le poids contenu dans un volume de solution égal à celui de 100 grammes d'eau pesée dans l'air, il faudra, pour avoir c, multiplier p par la densité de l'eau à 15°,5 rapportée à celle de l'eau à 4°, et corrigée de l'influence de l'air. Pour le plus grand nombre de cas, il suffira de multiplier le poids de matière par 0,99802.

Pour le pouvoir rotatoire moléculaire, trois systèmes de rotation sont en usage ; αD représente le pouvoir rotatoire pour la raie D du spectre solaire ; αj pour la teinte sensible de Biot, enfin il y a encore des pouvoirs rotatoires rapportés au jaune moyen.

Les auteurs ont adopté la déviation répondant à une raie fictive dont la longueur d'onde est $\lambda = 0,0005553$.

III. — Relation entre αj et αD.

Les auteurs ont pu déterminer les rotations de diverses solutions pour différentes radiations, en employant un polarimètre Fellett-Cornu et un Wentzke-Scheibler.

La colonne A représente le nombre de divisions du Wentzke répondant à 1° de l'instrument à la flamme de sodium. B indique la valeur de la division du Wentzke en fonction des déviations pour la raie D.

C est le rapport de αj pour la teinte sensible de Biot à αD ; enfin D est le rapport entre αj pour le jaune moyen ($\lambda = 0,000553$) et αD.

	A	B	C	D
Sucre de canne 10 %	2,882	0,3469	1,107	1,130
Maltose 10 %	2,899	0,3449	1,113	1,136
— 5 %	2,892	0,3457	1,111	1,134
Dextrose 10 %	2,904	0,3442	1,115	1,138
— 5 %	2,894	0,3454	1,111	1,134
Dérivés de l'amidon 5 %	2,891	0,3458	1,111	1,134
— 5 %	2,895	0,3454	1,111	1,134

En faisant abstraction du saccharose, on peut donc adopter le facteur 1,111 pour passer des αj de la teinte sensible à αD, et de même 1,134 pour passer des αj du jaune moyen à αD.

Pour passer des αj calculés par le diviseur 3,86 à αD déduit des diviseurs réels, il faut employer la formule.

$$\alpha D = (\alpha j)\, 3,86 \times \frac{D}{3,86} \times 1.111$$

D étant le diviseur déduit des courbes ou des équations citées plus haut.

IV. — Pouvoir réducteur

On a adopté une méthode gravimétrique décrite par O. Sullivan en 1876 (*Trans.* 1876, 130). Il faut considérer :

1° La composition de la liqueur de Fehling, surtout en ce qui regarde sa richesse en alcali.
2° Le degré de dilution de cette liqueur.
3° La limitation du poids de cuivre réduit.
4° Le procédé de chauffage de la solution et le temps consacré à la réduction.
1° Les auteurs emploient comme Fehling, par litre :

Sulfate de cuivre recristallisé	34 gr. 60
Sel de Seignette	173 gr.
Soude en NaOH	65 gr.

2° Comme dilution, on emploie 50 centimètres cubes de Fehling, et, après addition du liquide sucré, on complète à 100 avec de l'eau.

3° La quantité de CuO varie de 0,15 à 0,35.

4° On chauffe le Fehling dilué dans une capsule ayant 44 cent. carrés de surface libre de liquide ; elle est placée dans un bain d'eau bouillante jusqu'à température constante. On ajoute le liquide réducteur, et on continue de chauffer exactement 12 minutes. On filtre rapidement dans un tube Soxhlet, et l'on pèse à l'état de CuO ou de cuivre métallique. Il faut tenir compte également de la petite quantité d'oxyde de cuivre qui se précipite en traitant le Fehling de la même façon ; elle représente 0,002 à 0,003 gr. de CuO.

O. Sullivan avait comparé les pouvoirs réducteurs à celui du dextrose, et les avait représentés par K ; ensuite Lintner avait rapporté les pouvoirs réducteurs à celui du maltose, soit R. Les auteurs ont établi des formules permettant de passer de K à R en tenant compte des nouvelles conditions de réduction qu'ils ont adoptées ; ils ont ainsi déterminé les poids de cuivre et d'oxyde de cuivre CuO répondant à divers poids de maltose pur.

Ils ont comparé les résultats obtenus par leur procédé à ceux que donne la méthode habituelle de Weiss, l'ébullition durant dans celle-ci 4 minutes, et le Fehling contenant seulement 51 gr. 6 de soude par litre.

Si l'on désigne par x le poids de substance employée, par a' le poids de maltose déduit des tables et de la méthode de Weiss, par b', celui déduit de la méthode des auteurs, par a'' le rapport $\frac{a'}{x}$ et par b'' le rapport $\frac{b'}{x}$, les deux nombres a'' et b'' donnent deux valeurs de R.

Maltose pur

a''. . . .	94,5	94,9	94,8	94
b''. . . .	100,04	100,1	101,1	100,7

Saccharification complète $\alpha D = 149°7$

a''. . . .	79,1	79,4	79,3	78,9	80
b''. . . .	82,8	82,7	81,9	83,4	82,4

Saccharification moyenne $\alpha D = 173°,9$

a''. . . .	43,1	48,1	42,5	42,6
b''. . . .	44,8	45,4	44,1	44,1

Saccharification peu avancée $\alpha D = 188°,6$

a''. . . .	19,4	19,3	19	19,1	19,2
b''. . . .	20,2	20,1	19,9	19,7	19,3

La méthode des auteurs donne donc une valeur de R d'autant plus forte par rapport à celle de Weiss que le pouvoir réducteur est plus élevé.

V. — Limite d'exactitude des méthodes employées

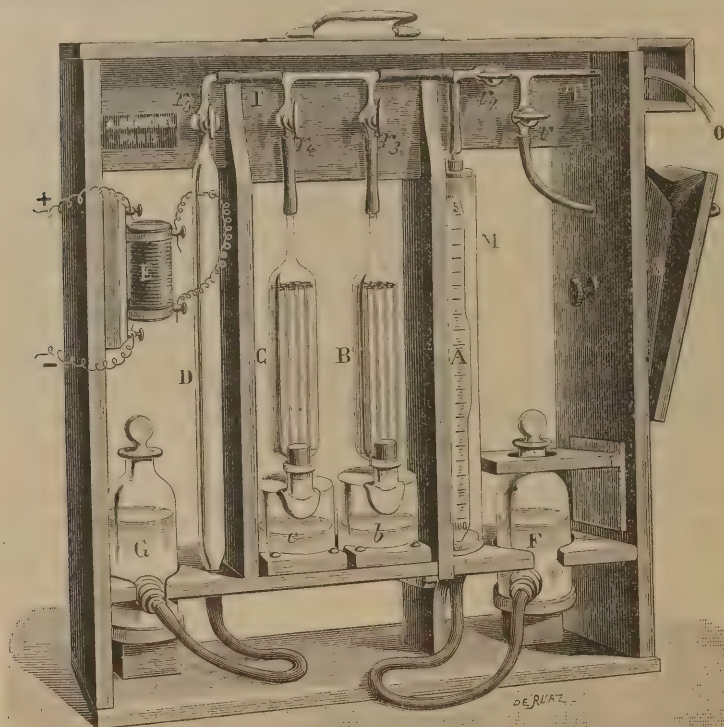
Pour le pouvoir rotatoire, en ce qui regarde la déviation, on peut compter sur une approximation de 0°,04 à 0°,10 au plus, en tenant compte de l'erreur qu'on peut commettre dans l'évaluation du poids de matière dans 100 centimètres cubes. Les pouvoirs rotatoires sont approchés en moyenne à 0°,17 près ; les pouvoirs réducteurs à 0,5 % environ.

VARIA

Appareil pour l'analyse industrielle des gaz.

Par **M. Léo Vignon.**

Description et montage de l'appareil. — L'appareil contenu dans une caisse en bois comprend essentiellement :



T tubulure de remplissage et rampe à distribution.

S soufflet de purge.

A mesureur gradué entouré d'un tube M formant manchon destiné à recevoir de l'eau.

B Laboratoire contenant une solution de soude d = 1,25 — 1,30.

C Laboratoire contenant une solution de pyrogallate de potasse (18 grammes acide pyrogallique et 100 centimètres cubes solution de potasse d = 1,25).

D eudiomètre.

F flacon de pression contenant de l'eau distillée additionnée de 10 % acide chlorhydrique à 22°.

G flacon de pression contenant du mercure.

Les solutions B et C sont recouvertes d'une couche de pétrole de 5 millimètres.

Il est important de s'assurer que l'appareil tient au moyen des flacons F et G. Les robinets doivent être garnis d'un peu de suif.

Usage et fonctionnement. — L'appareil permet de doser dans un mélange gazeux l'acide carbonique, l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène (qui sont comptés en méthane), l'azote, à la condition que ces gaz existent seuls dans le mélange.

Série des opérations. — Les opérations à effectuer pour l'analyse comprennent :

1° Mise en état. — 2° Détermination des espaces nuisibles. — 3° Introduction du gaz dans l'appareil. — 4° Absorption de l'acide carbonique. — 5° Absorption de l'oxygène. — 6° Introduction de l'oxygène. — 7° Détonation. — 8° Mesure de la contraction. — 9° Absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène. — 10° Calculs.

1° *Mise en état.* — Par la manœuvre de F et G et des robinets on amène les niveaux des liquides en A, B, C, D aux traits de repère. Il faut éviter l'entrée des liquides au-dessus des robinets. Si cet accident se produisait, il serait indispensable de procéder à un nettoyage de la rampe.

2° *Détermination des espaces nuisibles.* — Ils sont constitués par la rampe et les tubulures. Pour mesurer leur capacité il suffit d'analyser de l'air.

Ainsi pour 100 divisions d'air dans le mesureur on a trouvé :

	oxygène	21.3	azote	78.7
la théorie étant	»	20.8	»	79.2.

on tirera $$\frac{21,3}{20,3} = 1,024$$

Les 100 divisions du mesureur + l'espace nuisible ε renfermeront 1.024 × 100 air d'où ε = 2d.4.

$\varepsilon = 0,5 \underbrace{\alpha}_{\text{oxygène}} + 1,9 \underbrace{\beta}_{\text{azote}}$. Cette correction sera utilisée pour les calculs de l'analyse.

3° *Introduction du gaz dans l'appareil.* — Le gaz à analyser provenant soit d'un aspirateur à l'eau recouvert d'huile, soit d'un gazomètre mis préalablement en pression, est mis en commu-

nication avec o, puis on ouvre r_1, on fait fonctionner lentement dix fois le soufflet pour purger T. On ferme ensuite r_1 on ouvre r_2 et on introduit dans le mesureur environ 100 divisions de gaz. Si celui-ci est sec, on l'introduit lentement pour le saturer. Les lectures se font en mettant l'eau du flacon F et du mesureur au même niveau.

4° *Absorption de l'acide carbonique.* — On fait passer le gaz en B en ouvrant r_3 et soulevant F ; après quelques secondes, on ramène en A et on mesure, on répète jusqu'à diminution constante. Il est bon de faire passer de A en D avant la deuxième absorption pour balayer l'acide carbonique des espaces nuisibles. La solution de soude doit être renouvelée quand elle n'absorbe plus assez rapidement.

5° *Absorption de l'oxygène.* — On fait passer le gaz en c, jusqu'à diminution constante en le transportant de A en D pour purger d'oxygène les espaces nuisibles. On renouvelle la solution de pyrogallate quand elle n'est plus brune, mais rouge et absorbe trop lentement.

6° *Introduction de l'oxygène.* — Le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène est ramené par expulsion à un volume tel que, mêlé d'oxygène, il occupe un volume capable d'être contenu et mesuré par le mesureur. Pour faire détoner le gaz d'éclairage on emploie deux fois son volume d'oxygène, pour le gaz CO + Az son volume d'oxygène, pour les gaz très pauvres il faut ajouter du gaz tonnant (H^2 + O) (1) dans la proportion de 30 °/₀ et 25 à 30 °/₀ d'oxygène. L'oxygène est introduit par aspiration au moyen du flacon F après purge par le soufflet. Il a été préalablement analysé pour connaître le volume d'azote qu'il contient ; la teneur en azote est égale à celle indiquée par le mesureur plus le volume de l'oxygène des espaces nuisibles.

7° *Détonation.* — Le mélange de gaz et d'oxygène est rendu homogène en le faisant passer deux fois du mesureur à l'eudiomètre et réciproquement. Puis on le fait détoner par fractions *successives* et *détendues* de 1 à 4 volumes par l'abaissement du flacon G. Les dernières fractions mélangées de gaz inerte doivent être les plus grandes. Par exemple, pour 35 gaz d'éclairage, 70 oxygène, on prendra 20, 25, 25, 35. Dans ces conditions la détonation s'effectue avec un bruit sourd très faible et production d'une lueur dans l'eudiomètre. Après chaque détonation on fait passer de l'eudiomètre dans le mesureur pour mélanger les gaz et balayer les espaces nuisibles.

8° *Mesure de la contraction.* La détonation produit une contraction qu'on mesure.

9° *Absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène.* — De l'acide carbonique qu'on absorbe et qu'on dose, il reste un résidu d'azote, d'oxygène et quelquefois de gaz non détoné. Il est utile de faire détoner une deuxième et quelquefois une troisième fois. La somme de scontractions et de l'acide carbonique produit est notée. Finalement on obtient un résidu d'azote dont le volume est noté, et l'analyse est terminée.

L'eau formée par la détonation dans l'eudiomètre est enlevée au moyen de papier buvard par le trou du robinet r_5, le mercure affleurant au trait.

10° *Calculs.* — Nous avons : Espaces nuisibles pleins d'air :

$$\varepsilon = \alpha + \beta \qquad \text{oxygène} = \alpha \qquad \text{azote} = \beta$$

Soit A volume du gaz dans le mesureur, l'appareil contient en réalité :

$$A + \varepsilon = A + \alpha + \beta.$$

L'action de la soude et du pyrogallate produisent des diminutions

$$v_1\ (CO^2) \qquad v_2\ (O)$$

mais les espaces nuisibles contiennent α d'oxygène. Le gaz analysé contient donc $v_2 - \alpha$ d'oxygène.

Le volume de gaz dans l'appareil après ces absorptions est :

$$A + \varepsilon - v_1 - v_2 \text{ ou } A + \alpha + \beta - v_1 - v_2 \text{ ou } A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta.$$

Par expulsion ce volume est diminué, il nous reste :

$$B + \varepsilon.$$

Ce volume contient une certaine proportion d'azote des espaces nuisibles qui sera :

$$\beta \times \frac{B + \varepsilon}{A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta} = \gamma$$

Nous aurons donc réellement pour le volume du gaz à faire détoner :

$$V_1 = B + \varepsilon - \gamma.$$

On l'additionne d'un certain volume O d'oxygène dosé. Si cet oxygène a laissé un résidu N donné par le mesureur, il contient réellement $(N + \alpha)$ d'azote, l'oxygène de l'espace nuisible étant remplacé par de l'azote.

Nous aurons donc dans le mélange $B + \varepsilon + O$ un résidu d'azote étranger au gaz égal à $N + \alpha + \gamma$.

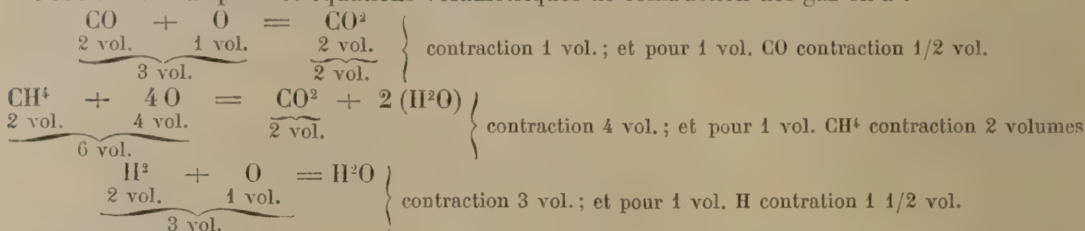
Dans le gaz détoné appelons la contraction k, l'acide carbonique n, R le résidu d'azote sur le

(1) Ce gaz tonnant sera préalablement analysé au moyen de l'appareil ; on déterminera sa composition en H et O. Le gaz de l'électrolyse de l'eau présente presque toujours un excès de l'un ou l'autre gaz.

mesureur qui est égal à $R + \varepsilon - \gamma$. Si $R + \varepsilon - \gamma = N + \alpha$ le gaz ne contenait pas d'azote. Si $R + \varepsilon - \gamma$ est $>$ que $N + \alpha$ la différence représente l'azote contenu dans le gaz : dans ce cas pour les calculs il faudra retrancher cet azote du volume V_1 soit V_1 — volume d'azote $= V$.

Calculons les résultats donnés par la détonation.

Tout d'abord d'après les équations volumétriques de combustion des gaz on a :



En désignant dans le mélange V d'oxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène.

CO par c, CH^4 par m, H par h,

nous pourrons écrire après détonation, la contraction étant k, l'acide carbonique formé n.

$$V = c + m + h \qquad n = c + m \qquad k = \frac{c}{2} + 2\,m + \frac{3h}{2}$$

d'où on tire : $h = V - n$

$$c = \frac{n}{3} + V - \frac{2k}{3} \qquad m = \frac{2n}{3} - V + \frac{2k}{3}$$

Du volume V il est facile de passer à $A - (v_1 + v_2 - \alpha)$, et finalement au volume initial A.

Exemple d'analyse. — (2) Détermination des espaces nuisibles.

On a trouvé (parag. 2) $\varepsilon = 2{,}4$ $\alpha = 0{,}5$ $\beta = 1{,}9$.

(3°) Volume initial, 100 divisions.

(4° et 5°) Par absorption trouvé, acide carbonique 2, oxygène 1,5, résidu 96,5.

(6°) 35 divisions sont conservées sur 96,5 et reçoivent 70^d oxygène.

(7°) Après détonation volume 47,8 d'où contraction $k = 105 - 47{,}8 = 57{,}2$.

(8°) Par absorption acide carbonique $= 17.8$, volume restant 30^d.

(7°) Après deuxième détonation $28^d{,}3$ $k' = 1.7$.

(8°) (9°) Acide carbonique 0.3, oxygène 20.3, résidu 7.7.

Analyse de l'oxygène employé sur 70 divisions.

Acide carbonique 0, oxygène 61.1, azote 8.9.

D'où $N + \alpha = 8.9 + 0.5 = 9.4$.

Calculs.— $A + \varepsilon = 102{,}4$. $A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta = 100 - (2 + 1.5 - 0.5) + 1.9 = 98.9$, dont nous prenons pour détoner $B + \varepsilon = 35 + 2.4 = 37.4$.

d'où
$$\gamma = \frac{1{,}9 \times 37{,}4}{98{,}9} = 0{,}71$$

l'oxygène laisse un résidu $N + \alpha = 9.4$.

le gaz » » $R + \varepsilon - \gamma = 7.7 + 2.4 - 0.71 = 9.39$.

Il ne renferme donc pas d'azote.

En résumé nous avons : acide carbonique trouvé . . = 2.

oxygène $1.5 - \alpha = 1.5 - 0.5 = 1$.

$V_1 = B + \varepsilon - \gamma = 35 + 2.4 - 0.71 = 36.69$.

$n = 17{,}8 + 0.3 = 18.1$.

$k = 57.2 + 1.7 = 58.9$.

d'où on tire
$$c = \frac{n - 2\,k + 3\,V}{3} = 3{,}45 \text{ (oxyde de carbone)}$$
$$m = \frac{2n - 3V + 2k}{3} = 14{,}65 \text{ (méthane)}$$
$$h = V - n = 18{,}59 \text{ (hydrogène)}$$

On calcule pour $A - (v_1 + v_2 - \alpha) = 97$, puis pour A et on obtient finalement :

Acide carbonique	2	Méthane	38,73
Oxygène.	1	Hydrogène	49,15
Oxyde de carbone	9,12	Azote	0

En disposant entre le mesureur et l'eudiomètre un troisième laboratoire d'absorption, on peut doser directement CO^2, O, CO ; la combustion eudiométrique permettant d'obtenir trois équations (volume total, contraction, acide carbonique formé), donne la possibilité de doser H et deux hydrocarbures en obtenant finalement un résidu d'azote.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 16 août. — M. A. Gaillard adresse un Mémoire relatif à un système de relai électro-magnétique propre à la transmission de signaux par ondes électro-magnétiques de faible fréquence.

— M. Germozzi adresse, de Rouen, une Note relative à des travaux récents concernant la queue des comètes.

M. le Dr Ferrand adresse, par l'entremise de M. Armand Gautier, une revendication de priorité relative à la vaccination contre le choléra.

— M. le Dr Andeers prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place de correspondant devenue vacants dans la section de Médecine et Chirurgie par le décès de M. le Dr Tholozan.

— Observations de la comète périodique d'Arrest, faites à l'Observatoire de Toulouse (Grand télescope Gautier et équatorial Brunner de 0 m. 25). Note de M. Rossard.

— Recherches sur les rayons cathodiques simples. Note de M. Deslandres.

— Action des tubes de Röntgen derrière les écrans opaques aux rayons X. Note de M. Buguet.

— Sur les dépôts pléistocènes et actuels du littoral de la Basse-Normandie. Note de M. Bigot.

On peut conclure de cette note, qu'à l'époque pléistocène ou à l'époque actuelle, les phénomènes suivants se sont succédés sur le littoral de la Basse-Normandie.

Première phase. *Mouvement négatif.* — Dépôt des plages soulevées, creusement des vallées correspondant probablement au creusement du quaternaire moyen (*Elephas antiquus*, Chellis).

Deuxième phase. *Mouvement positif.* — Abaissement du niveau de base ; continuation du creusement des vallées, dont les dépôts du quaternaire moyen sont enlevés ; formation des terrasses littorales et du limon à *Elephas primigenius* (quaternaire supérieur).

Troisième phase. *Mouvement négatif de la période actuelle.* — La mer tend à reprendre son niveau et ses contonrs primitifs, comblement des baies, formation des tourbières sous-marines.

Enfin, l'étude des galets des plages soulevées permet une dernière conclusion. Le Senonien s'est étendu très loin sur le Cotentin, d'où la décalcification et les érosions l'ont fait disparaître. Le Lutétien inférieur s'est également étendu vers le Calvados ; les sables de la plage soulevée de Saint-Aubin renferment, en effet, des *Nummulites lœvigata* roulées.

— M. Ducla adresse une Note relative au rapport numérique de la chaleur totale de vaporisation à la chaleur de fusion.

— M. Ferrière adresse une note relative à un procédé pour combattre le black-rot. Il serait opportun pour prévenir le développement du black-rot d'ajouter de la mélasse à la bouillie cuivrique employée contre le mildew.

Séance du 23 août. — Les Terfas (Truffes) de Perse. Note de M. Chatin, à propos d'une lettre de M. le Dr Tholozan.

D'après cette lettre, il existerait à Morena, à quelques lieues de Tauris, une truffe noire que M. Chatin considère comme pouvant être le *Terfezia Aphrodites* de Chypre. Quant aux tubercules que M. Tholozan avait joints à l'envoi de sa lettre, ils se rapportent au *Terfezia Hanotauxii.*

— Les derniers orages en France, en juillet et août 1897, et la période solaire. Note de M. Zenger.

L'auteur de cette note admet que notre planète, et toutes celles qui font partie du système solaire, constitue une machine, dynamo-électrique à deux bornes plus petites que le soleil, le mouvement rotatoire et progressif de celui-ci entraînant dans l'espace le mouvement rotatoire et orbiculaire des planètes. S'il en est ainsi, l'action dynamo-électrique du soleil doit changer avec l'état périodique d'activité solaire, et les phénomènes météorologiques doivent présenter encore une autre périodicité à longue échéance qui serait de dix ans 6 (valeur moyenne). Or, la comparaison du temps qu'il a fait pendant les années 1842, 1856, 1866, 1876, 1886, avec le temps de l'année 1896, et de celui des années 1837 à 1887 avec le temps de l'année courante, confirme cette hypothèse. Ces résultats conduisent donc, par une simple juxtaposition des temps et lieux où se seraient produits, à une date antérieure, des phénomènes météorologiques de l'ordre indiqué, à la possibilité de prévoir, avec une très grande probabilité les temps ultérieurs.

— MM. Blumenthal et Knudsen adressent, de Chicago, des Études sur la source et la surface génératrice des rayons de Röntgen.

— M. Guillemare adresse une Note relative à l'action des différents agents chimiques sur le pigment chlorophyllien.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un opuscule de M. Leblanc, portant pour titre « l'Atmomètre ». Cet instrument a pour fonction de donner en millimètres ou dixièmes de millimètres la quantité d'eau évaporée en un lieu déterminé, par unité de surface saturée d'humidité, et de compléter ainsi les indications fournies par le psychromètre pour arriver à une connaissance plus parfaite des climats.

— Résumé des observations solaires faites à l'Observatoire royal du Collège romain pendant le premier semestre 1897. Note de M. Tacchini.

— Observation de l'éclipse du soleil du 29 juillet à l'Observatoire de Rio-de-Janeiro. Note de M. Cruls.

— Sur la réduction des vecteurs et les propriétés métriques. Note de M. J. Andrade.

— Constantes critiques de quelques gaz. Note de MM. Ledue et Sacerdote.

Voici les résultats trouvés pour les gaz étudiés :

Acide chlorhydrique 52°.	83 atmosphères
Hydrogène phosphoré 52°3.	64 »
Hydrogène sulfuré 100°.	90 »
Oxyde de méthyle 129°6 (admis).	57 »

— L'absorption des rayons X. Note de M. Buguet.

— Présence des acariens dans les vins. Note de M. Mathieu.

Les acariens trouvés dans le vin sont le *Glyciphagus cursor* et le *Tyroglyphus Farinæ*.

— M. Delauney adresse une nouvelle note « Sur les lois des distances planétaires ».

— M. Bernes adresse, de Bussignac (Lot-et-Garonne), une Note relative à la destruction du black-rot par un lait de chaux cuprique.

Séance du 30 août. — M. Durand Gréville adresse un Mémoire relatif à un « Bi-gyroscope », instrument destiné à « mesurer la latitude et la longitude d'un lieu sans observer les astres ».

— M. Marqfoy adresse une Note « Sur deux bases fondamentales de la théorie chimique ».

— M. Aupée adresse un Mémoire intitulé : « Les phosphates et la lumière solaire ».

— M. Berger adresse un projet d'appareil de propulsion des ballons.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts transmet à l'Académie un ouvrage de M. Jean Contreras, relatif à une « Nouvelle méthode pour la prédiction du temps ».

— Sur l'hypocycloïde de Steiner. Note de M. P. Serret.

— Sur la plasmolyse. Note de M. Mouton.

Dans de récentes recherches, M. de Vries préféra, dans la comparaison aux coefficients d'abaissement du point de congélation, substituer aux nombres entiers simples, primitivement indiqués comme coefficients isotoniques, les nombres plus complexes directement fournis par l'expérience et qui, pour des substances d'un même type, oscillent dans d'assez larges limites autour des nombres simples d'abord choisis.

Il semble cependant que dans certains cas, une différence notable ait subsisté entre les deux espèces de coefficients. On peut remarquer que l'égalité des coefficients peut s'exprimer pour l'énoncé suivant :

Deux solutions isotoniques se congèlent à la même température.

Sous cette forme, qui n'implique aucune hypothèse, la loi se prête à une vérification expérimentale directe que l'auteur a essayé de réaliser, en employant, au lieu de cellules végétales, des Amibes enkystées que l'on peut obtenir en grande abondance dans les cultures sur milieu solide analogues à celles qui ont été indiquées par M. Beyerinck. On a opéré sur les sels suivants : sulfate de magnésie, sulfate de potassium, chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de baryum, oxalate de potassium, azotate de calcium. L'abaissement du point de congélation des solutions a été voisin de 1°5.

— Photographie de l'image fluoroscopique. Note de M. Porcher.

— Le *Pseudocommis Vitis* Debray, parasite des plantes marines. Note de M. Roze.

Séance du 6 septembre. — Du nombre et de la symétrie des faisceaux fibro-vasculaires dans la mesure de la perfection organique des espèces végétales, par M. Ad. Chatin.

— M. Stephanides adresse, de Mételin, une Note relative aux rayons X.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du Décret par lequel le Président de la République autorise l'Académie à recevoir la donation qui lui a été faite par M. Henry Wilde pour la fondation d'un prix annuel et perpétuel de quatre mille francs, à décerner « à la personne dont la découverte ou l'ouvrage sur l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie ou la Mécanique expérimentale aura été jugé le plus digne de récompense ».

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume M. Ad. Minet, intitulé : « Les fours électriques et leurs applications ».

— Sur les fonctions besseliennes $O^n(x)$ et $S^n(x)$. Note de M. Crelier.

— Sur l'hypocycloïde à trois rebroussements. Note de M. P. Serret.

— La déviation magnétique des rayons cathodiques et des rayons X. Note de M. de Metz.

— Action des rayons X sur la luminescence des gaz. Note de M. de Hemptinne.

Un tube contenant un gaz à une faible pression devient lumineux sous l'action des vibrations électriques, il le devient à une pression beaucoup plus élevée lorsqu'on le soumet à l'action des rayons X. Bien qu'il n'y ait aucune relation précise entre la luminescence des gaz sous l'action des rayons X et leur poids moléculaire, il est à remarquer que, dans les limites des expériences qui ont été faites, pour les corps simples l'accroissement pour 100 est sensiblement plus petit que pour les substances organiques ; pour ces dernières, l'accroissement pour 100 augmente avec le poids moléculaire.

— Composition des pommes de terre. Note de M. Balland.

Dans son « Traité sur la culture et les usages de la pomme de terre », publié en 1789. Parmentier mentionne douze variétés de pommes de terre ; on en compte aujourd'hui plus de 400. C'est la plante alimentaire qui, en ce siècle, a pris le plus de développement et a eu le plus grand rôle dans l'économie des sociétés modernes. La production qui était en France de 42 millions de quintaux, en 1852, atteignait 100 millions en 1882, et dépassait 129 millions en 1895. Nous récoltons plus que nous ne consommons. Nos exportations se font de préférence sur l'Angleterre, le Brésil, la Turquie, le Portugal et la Suisse : elles représentent une valeur de 8 millions de francs.

Les analyses effectuées sur les principales variétés (Early rose de Bourgogne, de Bretagne, Hâtive Saint-Jean ; Hollande d'Auvergne, de Bourgogne, du Gâtinais : Institut de Beauvais ; magnum bonum ; mille-yeux : rosace d'Allemagne ; royale bleue ; saucisse rouge ; vitelotte, etc., ont présenté les écarts suivants :

Composition centésimale des pommes de terre

		Eau	Matières			Cellulose	Cendres	Poids du tubercule
			Azotées	Grasses	Sucrées et Amylacées			
A l'état normal.	Au minimum	66,10	1,34	0,04	15,58	0,37	0,44	23 gr.
	Au maximum	80,60	2,81	0,14	29,85	0,68	1,13	430 »
A l'état sec . . .	Au minimum	—	5,98	0,18	80,26	1,40	1,66	—
	Au maximum	—	13,24	0,56	39,78	3,06	4,38	—

La proportion d'eau est indépendante de la grosseur des pommes de terre et de la variété. Elle paraît étroitement liée à la nature du sol ; c'est ainsi qu'une variété d'Early rose a donné 80,50 $^0/_0$ d'eau en Bourgogne, et 67,50 $^0/_0$ en Bretagne, soit une différence de 13 $^0/_0$. La matière azotée est loin d'être uniformément répartie dans toutes les variétés. Les cendres contiennent généralement des traces de manganèse. L'acidité totale oscille entre 0,072 et 0,250 $^0/_0$. Les petites pommes de terre nouvelles ne diffèrent pas, par leur composition, des grosses pommes de terre qui ont atteint tout leur développement. La proportion des enveloppes extérieures dans ces tubercules n'est que de 3 $^0/_0$; elles contiennent 12,50 $^0/_0$ de cellulose à l'état sec, soit 2,85 $^0/_0$ à l'état ordinaire, c'est-à-dire environ sept fois plus que dans la pomme de terre entière. Les pommes de terre cuites à l'eau conservent, à peu près, leur poids primitif. Les pommes de terre frites (à la graisse ou à l'huile), retiennent environ 38 $^0/_0$ d'eau et 7 à 9 $^0/_0$ de matière grasse. Celles que l'on vend couramment dans les rues de Paris, laissées, comme l'on sait, plus ou moins longtemps sur un égouttoir exposé à la chaleur, ne renferment que 4 $^0/_0$ de graisse. Dans 3 kilogrammes de pommes de terre, avant ou après cuisson à l'eau, représentant approximativement 1 200 grammes de pommes de terre frites et 700 grammes de pommes de terre entièrement desséchées, il y a donc, à peu près autant de matières azotées et amylacées que dans 1 kilogramme de pain blanc ordinaire.

— M. Balland adresse une nouvelle Note « Sur l'essai des ustensiles en aluminium ».

M. le Secrétaire perpétuel n'a pas cru devoir publier cette note. Pourquoi ? Ce n'est pas faute de place, les Comptes Rendus étant peu chargés à cette époque de l'année. L'autorité de M. Balland est d'un autre côté suffisamment connue.

Il était donc intéressant de connaître la teneur de cette note, et cela avec d'autant plus de raison que M. Moissan avait cru devoir critiquer la méthode d'analyse des ustensiles en aluminium donnée par M. Balland. Nous avons dit, au moment où parut la note de M. Moissan, ce que nous en pensions. Il eût été loyal d'insérer la réponse de M. Balland. Aurait-elle gêné M. Moissan dans ses rapports sur cette question au Ministère de la Guerre ? Que M. Balland nous adresse cette note, et nous la publierons d'autant plus volontiers que l'introduction de l'aluminium dans les ustensiles de l'armée est à l'ordre du jour en France aussi bien qu'en Allemagne, ce que l'on n'aurait pas dû oublier.

Ces remarques sont pleinement confirmées par la lettre de M. Balland qu'on lira à la Correspondance (p. 786), et que nous avons reçue à la dernière heure.

— M. Casamian adresse une note relative à l'emploi de la solution d'iode dans l'iodure de potassium, pour distinguer les cyanures des autres genres de sels.

— M. Levat adresse une Note relative à l'action coagulante du suc d'artichaut sur le lait (cette propriété du suc d'artichaut est connue depuis longtemps).

— M. Derlon adresse, par l'entremise de M. Chatin, une Note relative à l'apparition d'un bolide observé à Fontenoy (Aisne), le 8 août dernier à huit heures du soir.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 21 juillet 1897.

M. Gaston Van Caulaert présente son rapport sur le travail de M. Jules Brandt : sur quelques réactions des dérivés nitrés de l'alizarine et leur application à l'impression. Il a pu confirmer, à tous les points de vue, les réactions intéressantes observées par M. Brand.

M. Albert Scheurer lit son rapport fait au nom de la commission chargée de l'examen du dictionnaire de M. Jules Garçon.

Le comité demande l'impression de ce rapport ainsi que d'un extrait de « l'Introduction et Avertissement général » dont M. Garçon fait précéder son dictionnaire.

Il serait reconnaissant aux journaux industriels qui reproduisent ses procès-verbaux de vouloir bien insérer aussi ces deux documents, afin de porter à la connaissance des intéressés la publication du dictionnaire Garçon, qui rendra des services inappréciables à tous ceux qui s'occupent de teinture et d'impression.

Rapport fait au nom de la Commission chargée de l'examen du Dictionnaire de M. Jules Garçon, par M. ALBERT SCHEURER

MESSIEURS,

Le projet d'exécution du dictionnaire de M. Jules Garçon, qui doit réunir les titres classés méthodiquement et par ordre alphabétique de tous les travaux parus dans les journaux scientifiques et les revues sur la teinture et l'impression, vous a été soumis au mois d'octobre 1892.

L'auteur, dont le courage ne reculait pas devant une telle entreprise, vous demandait, à ce moment, votre appui moral et matériel. Vous avez jugé qu'une pareille œuvre serait appelée à rendre d'assez grands services pour être admise, si elle était amenée au degré de perfection désirable, à concourir pour le prix Emile Dollfus et à mériter le patronage de la Société industrielle. Pour hâter son exécution et la rendre possible, vous avez décidé l'ouverture d'une souscription.

Cinq mille francs furent mis à la disposition d'une commission de six membres, composée de MM. Albert Scheurer, Paul Jeanmaire, E. Nœlting, Eug. Jacquet, Léon Stamm et Félix Binder.

La commission décida l'établissement d'un plan d'ensemble du travail et la division, en dix sections, de toutes les publications à dépouiller. Il fut convenu que les fiches de chaque section

Ce plan fut exécuté, mais non à la lettre ; il n'a pas été possible, en effet, de se procurer les publications dans l'ordre d'inscription qu'elles occupaient dans le projet primitif et il a fallu, pour éviter des pertes de temps et faciliter le travail, remanier successivement toutes les sections.

La commission a eu entre les mains un très grand nombre de fiches, elle n'a pu les réviser toutes ; cependant elle a fait quelques éliminations. Ce contrôle n'a pu s'exercer que sur une partie assez restreinte de l'ouvrage, et il est certain que le collationnement des titres a péché, de parti pris, par excès en admettant des questions peut-être trop étrangères à la teinture et à l'impression, de crainte d'en écarter d'autres auxquelles il aurait fallu s'arrêter.

Malgré ces précautions, on ne saurait s'attendre à ce que l'œuvre soit absolument complète, certains obstacles s'y opposent ; nous citerons, entre autres, les travaux qui s'occupent de teinture ou d'impression sous un titre étranger à ces branches, et ceux où des questions intéressant ces deux industries forment une partie accessoire qui ne trouve pas sa place dans le titre.

Le relevé des titres, qui, à première vue, semble représenter tout le labeur de l'œuvre, n'en est qu'une partie. Le classement des fiches à la fois par article et par périodique, a exigé un temps très long et la perfection de la méthode, dont on trouvera un aperçu dans la préface de l'ouvrage, a dû être poussée en proportion même de l'extension de l'ouvrage.

Malgré le défaut que nous avons signalé d'un peu trop d'extension hors du domaine de la teinture et de l'impression proprement dites, et bien que le dictionnaire ne soit pas terminé — il ne le sera qu'en octobre — la commission, après avoir pris connaissance de la préface très remarquable qui lui sert d'introduction, de la liste complète des titres principaux et d'une trentaine d'articles importants, terminés, et qu'elle avait demandés en communication à l'auteur, juge que l'œuvre de M. Jules Garçon répond au programme qui lui a été tracé et vous propose, en conséquence, de demander, en sa faveur, à la Société industrielle, l'attribution du prix Emile Dollfus.

CORRESPONDANCE

M. le D[r] G. QUESNEVILLE, Paris.

Monsieur et cher confrère,

Je trouve votre note (1) en rentrant. Je suis très sensible aux lignes que vous avez insérées au sujet du dernier travail de M. Moissan sur l'aluminium. J'ai envoyé de suite une note à M. Berthelot affirmant mes recherches ; mais cette note n'a pas été insérée, ce qui pourrait être interprété dans un sens défavorable à M. Moissan. La note n'a été mentionnée que longtemps après, M. Berthelot étant absent de Paris. (Comptes Rendus du 6 septembre). J'aurai l'occasion d'y revenir dans un nouveau travail.

Il est certain, comme vous le faites remarquer, qué M. Moissan ne s'est pas rigoureusement placé dans les conditions que j'ai indiquées. Il a pu employer de l'acide chlorhydrique à 1/5 mais non à raison de 10 centimètres cubes d'acide pour 0 gr. 5 de métal, soit 50 centimètres cubes de solution à 1/5. Pour 100 grammes d'aluminium il aurait fallu 10 litres de solution à 1/5. M. Moissan dit avoir obtenu un résidu *assez abondant* (?) avec 20 °/₀ de corps non dosé (vraisemblablement de l'aluminium non attaqué), et il cite des aluminiums qui ne renferment que 0,50 °/₀ de fer et 0,10 °/₀ de silicium. Voilà les causes d'erreurs singulièrement atténuées.

Veuillez agréer, Monsieur et cher confrère, la nouvelle assurance de mes sentiments bien dévoués.

BALLAND.

(1) *Moniteur Scientifique*, septembre 1897, séance du 2 août, p. 702.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIe — IIe PARTIE

Livraison 671 **NOVEMBRE** **Année 1897**

RÉCENTES ÉTUDES SUR LES ESSENCES ET LES PARFUMS NATURELS OU ARTIFICIELS

Par **M. Gerber.**

Suite (1)

Essence d'Anis

MM. Bouchardat et Tardy (2) ont examiné une essence d'anis de Russie qui déviait légèrement à droite la lumière polarisée. Cette déviation est due à un corps de formule brute $C^{10}H^{26}O$ que l'on isole en détruisant l'anéthol par oxydation et qui a été identifié avec la fenone (fenchone) de Wallach (camphre d'anis ou de fenouil de Landolph).

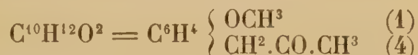
Après avoir séparé le plus possible l'anéthol par des cristallisations répétées au grand froid, les auteurs ont isolé, par l'intermédiaire de leurs combinaisons bisulfitiques :

a) De l'aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$ dont la présence dans l'essence d'anis était signalée depuis longtemps.

b) Une acétone $C^{10}H^{12}O^2$ bouillant à 263° et donnant de l'acide anisique par oxydation au permanganate.

D'après Schimmel et Cie, la fenone trouvée dans l'essence d'anis de Russie proviendrait de ce que l'essence examinée par Bouchardat et Tardy était additionnée d'essence de fenouil. D'après la description que ces derniers en donnent, l'huile dont ils sont partis était assurément impure ; elle se solidifiait, disent-ils, pour les 9/10 à + 10° ; or, à cette température, l'essence d'anis de Russie pure est totalement concrète. Dans ces conditions, on peut aussi se demander si l'acétone anisique est un constituant normal de l'essence d'anis, et si elle ne provient pas de l'essence de fenouil ajoutée.

On sait que Wallach et Pond (3) en traitant le dibromure d'anéthol $C^6H^4(OCH^3)C^3H^5Br^2$ par le méthylate de sodium, ont préparé une éthylanisylkétone :



$$C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 & (1) \\ CH^2.CO.CH^3 & (4) \end{cases}$$

Cette kétone est solide à la température ordinaire ; elle fond à 26-27° ; son oxime, en grands prismes, fond à 74°. Oxydée par le permanganate, elle donne de l'acide anisique. La description que Bouchardat et Tardy donnent de leur acétone anisique ne permet pas de décider si leur composé est identique à la kétone de Wallach.

Comme la première donne un composé bisulfitique, il est plus probable qu'elle représente un isomère de l'éthylanisylkétone, sans doute :



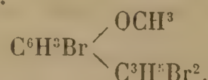
$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 & (1) \\ CO.CH^2.CH^3 & (4) \end{cases}$$

Hell et von Gunthert (4) ont poursuivi les études commencées par Hell et Gaertner (5), sur les produits de l'action du brome sur l'anéthol.

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Octobre 1897, p. 707.
(2) *Compt. rend.* 122, p. 198, et *Monit. Scient.*, 1896, pp. 234 et 392.— (3) *Berichte.*, 28, p. 2714.— (4) *Journ. f. prakt. Ch.* 52 (1895), p. 193. — (5) *Monit. Scient.*, 1896, p. 7.

Le dibromure de monobromanéthol :



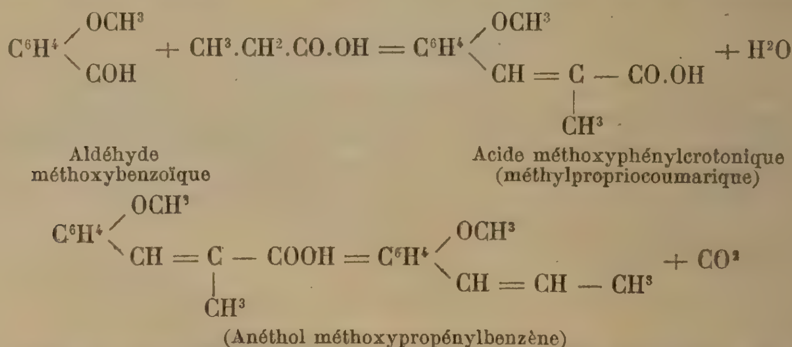
bouilli avec de l'alcool, perd une molécule d'acide bromhydrique ; en reprenant par un excès d'aniline, on obtient un composé résineux fondant vers 75° de la formule $C^{16}H^{16}BrOAz$.

La kétone $C^{10}H^{10}Br^2O^2$, obtenue par oxydation au moyen de l'acide chromique du dibromure de monobromanéthol, bouillie avec un excès d'aniline donne, avec perte d'une molécule d'acide bromhydrique, un composé $C^{16}H^{16}O^2BrAz$ résultant de la substitution d'un reste d'aniline à l'atome de brome de la chaîne latérale. Ce composé fond à 119°.

Par oxydation, le dibromure d'anéthol $C^{10}H^{12}Br^2O$ fournit une kétone $C^{10}H^{11}BrO^2$ qui fond à 65-67° et qui, par l'action du permanganate, donne de l'acide anisique.

L'acide chromique transforme le dibromure de dibromanéthol en une kétone $C^{10}H^9Br^3O^2$, contenant deux atomes de brome dans le noyau aromatique et un dans la chaîne latérale. Le permanganate a oxydé ce produit en un acide dibromkétonique, probablement $C^{10}H^8Br^2O^4$ dont les auteurs n'ont pu compléter l'étude, faute de substance.

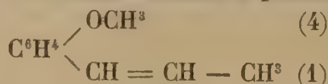
Moureu (1) a préparé les deux isomères de position de l'anéthol : les éthers méthyliques du métapropénylphénol et de l'orthopropénylphénol. Il les obtient en chauffant les éthers méthyliques des aldéhydes oxybenzoïques correspondantes avec de l'anhydride propionique et du propionate de sodium. Les acides métoxyphénylcrotoniques qui prennent naissance transitoirement dans cette réaction se métamorphosent, avec perte d'acide carbonique, en les isomères cherchés de l'anéthol :



L'acide orthométhoxyphénylcrotonique correspondant à l'acide salicyleux fond à 107-108°. L'ortho-anéthol dérivé est un liquide bouillant à 220-223°, de densité 1.0075 à 0°, dont l'odeur rappelle celle du vératrol.

L'acide métaméthoxyphénylcrotonique fond à 92-93°. Le méthylmétapropénylphénol (méta-anéthol) est également liquide ; il bout à 226-229°, densité à 0° = 1.0013, odeur analogue à celle de la résine élémi.

Appliquant ce procédé de synthèse à l'aldéhyde anisique (paraméthoxybenzoïque), Moureu et Chauvot (2) ont préparé l'anéthol des essences d'anis, le paraméthoxypropénylbenzène :



et deux homologues de l'anéthol : le paraméthoxybuténylbenzène déjà préparé par Perkin fondant à 16° et bouillant à 244-247° et le paraméthoxypenténylbenzène, bouillant à 248-251°. Le goût et l'odeur de ces homologues ne diffèrent pas sensiblement de ceux de l'anéthol.

G. Darzens a préparé un certain nombre de dérivés chlorés de l'anéthol en faisant agir à 0° le chlore en solution dans le tétrachlorure de carbone sur l'anéthol dissout dans le même solvant. Le bichlorure d'anéthol est un liquide mobile de couleur ambrée, à odeur d'anéthol. Distillé dans le vide il se décompose en anéthol monochloré et acide chlorhydrique. L'anéthol monochloré se solidifie vers 0° et distille à 258° ; sa densité = 1.135 à 0°. Traité à son tour par le chlore, il fournit un bichlorure d'anéthol monochloré en petits cristaux fondant à 35° (3).

En saturant l'anéthol de gaz chlorhydrique et distillant rapidement le produit de la réaction, Grimaux (4) a obtenu un polymère de l'anéthol, le métanéthol (qu'il ne faut pas confondre avec le méta-anéthol de Moureu), fondant à 132° à côté de composés incristallisables non définis.

Confirmant d'anciennes observations, le même auteur montre que l'anéthol, maintenu pendant

(1) *Bull. Soc. chim.* III, Sér. XV, p. 1021. — (2) *Compt. rend.* 124, p. 404 et *Monit. Scient.* 1897, p. 326. — (3) *Acad. des Sciences*, séance du 15 mars 1897. — (4) *Bulletin Soc. chim.* III (15), p. 778.

longtemps à des températures voisines de son point d'ébullition, perd la faculté de cristalliser. Ce phénomène est dû sans doute à la production de polymères liquides qui paraissent se produire à la longue, même à la température ordinaire ; c'est du moins ce qui semble résulter d'une observation de Schimmel et Cie, qui ont remarqué que les essences vieilles et surtout celles qui ont été conservées dans des flacons incomplètement remplis présentent souvent un point de solidification notablement inférieur.

Caractères des essences commerciales pures. — Falsifications. — L'essence d'anis s'extrait par distillation, soit des semences de l'anis (Pimpinella Anisum) soit de la badiane ou anis étoilé de Chine (illicium religiosum), soit des écorces anisées de Madagascar, non encore classées botaniquement. Quelle que soit sa provenance, on peut dire que sa valeur est en raison directe de la proportion d'anéthol qu'elle contient. Pour l'apprécier, il suffit, dans la plupart des cas, d'une détermination du point de fusion ; nous avons décrit dans notre précédente revue (1), la manière dont on le prend. L'anéthol pur fondant à 18°, plus le point de fusion obtenu se rapproche de cette température, plus l'essence est riche.

Pour l'essence d'anis étoilé, Schimmel et Cie recommandent de prendre de préférence le point de solidification de l'essence au lieu du point de fusion, le premier se déterminant plus rigoureusement que le second. Voici comment ils opèrent :

A la prise d'échantillon, avoir soin que le contenu du vase soit entièrement fondu et bien homogène. Prélever 200 grammes dans un flacon où l'on introduit un thermomètre donnant au moins le demi-degré, et refroidir avec de l'eau glacée jusqu'à ce que le thermomètre marque + 5°. On évite, durant le refroidissement, de secouer le flacon ou d'agiter le thermomètre pour que l'essence reste en surfusion. On amorce maintenant la cristallisation, soit en frottant légèrement le thermomètre contre la paroi du flacon, soit avec un cristal d'essence d'anis. On remue vivement pour hâter la prise en masse et on note le point où le mercure s'arrête.

On peut admettre pour l'essence de badiane un point de solidification moyen de 16° avec limite inférieure de 14°. On en rencontre qui donnent jusqu'à 17°5.

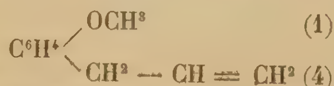
Exceptionnellement, il vient de Chine des lots d'essence à densité normale (0.98–0.99), régulièrement solubles dans l'alcool (3 parties) où l'examen le plus approfondi ne décèle aucune falsification et qui, cependant, se solidifient aux environs de + 10°. C'est probablement à une teneur relativement élevée en méthylchavicol (estragol paraméthoxyallylbenzène, isomère de l'anéthol (2)) qu'est dû cet abaissement du point de fusion.

On sait que l'essence d'anis est classiquement fraudée avec l'essence de fenouil. Pour ne pas abaisser le point de fusion de l'essence fraudée, on se contente maintenant d'y ajouter de la stéaroptène, c'est-à-dire la partie solidifiable riche en anéthol isolée par rectification de l'essence de fenouil (3). Schimmel et Cie ont constaté que l'essence d'anis possède un faible pouvoir rotatoire à gauche (environ 1°30′), tandis que l'essence de fenouil est fortement dextrogyre, de même que son stéaroptène, en raison de leur teneur en fenone. On peut mettre à profit ces observations pour rechercher cette fraude. Les bonnes essences d'anis russe renferment jusqu'à 90 °/₀ d'anéthol.

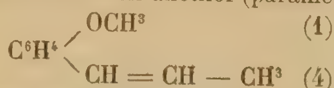
Essence de Basilic

Cette essence, extraite de l'herbe de l'*ocimum basilicum*, dont la composition était inconnue, a fait l'objet de deux recherches. Dupont et Guerlain (4) ont examiné l'essence de basilic indigène. Sa densité est de 0.9154 à + 15° ; elle dévie le plan de polarisation de 40° pour une épaisseur de 100 millimètres.

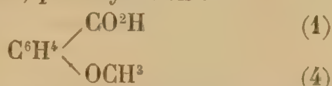
Rectifiée après dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, elle a fourni, entre 195 et 200°, une première portion (environ 1/60 du poids de l'essence), qui présente les caractères du linalol gauche (α_D = — 14°03′). De la fraction distillant entre 200 et 205°, ils ont extrait de l'estragol (paraméthoxyallylbenzène) :



qu'ils ont caractérisé par sa transformation en anéthol (paraméthoxypropénylbenzène) :



et par la formation d'acide anisique, par oxydation :



(1) *Loc. cit.*, p. 7. — (2) Voir *Monit. Scient.*, *loc. cit.* — (3) *Compt. rend.* (124), p. 309, et *Monit. Scient.*, avril 1897, p. 323. — (4) *Dict. Würtz.* 2e supplément, 27e fascicule, p. 510.

Dans l'essence de basilic de la Réunion, Schimmel et Cie (1) ont également caractérisé le méthylchavicol ou estragol dont la proportion, déterminée par dosage des groupes méthoxyle par la méthode de Zeisel, serait d'environ 60 %. Ils y ont reconnu de plus :

1° Le pinène $C^{10}H^{16}$, caractérisé par la pinène nitrolbenzylamine fondant à 123° ;

2° Le camphre $C^{10}H^{16}O$, caractérisé par son oxime, fondant à 118° ;

3° Le cinéol $C^{10}H^{18}O$, reconnu par sa réaction avec l'iodol et sa combinaison bromhydrique (Wallach).

L'essence de basilic allemande (densité à + 15° = 0,918 à 0,928), diffère notablement de l'essence de la Réunion (d = 0,946 à 0,967) par son odeur et sa composition. Elle contient du méthylchavicol, mais en moindre proportion, environ 25 % ; elle contient aussi du cinéol, mais pas de camphre. On a pu en isoler une petite quantité, trop faible pour un examen complet, d'un composé alcoolique, que les chimistes de Schimmel et Cie, se basant sur les observations de Dupont et Guerlain, pensent être du linalol.

Essence de Bergamotte

Les dosages exécutés en Calabre (2), sur les lieux de production, par Fritzsche (3), ont montré que la teneur de cette essence en acétate de linalyle croît avec la maturité du fruit.

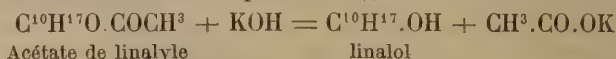
On a trouvé, par exemple :

Dans l'essence provenant des fruits verts.	31,0 %	de cet éther
» de fruits demi-mûrs.	33,2 %	»
» » bien mûrs	37,7 %	»

De son côté, le Prof. Campolo, de l'école supérieure d'agriculture de Portici, a déterminé, dans cinq échantillons obtenus avec des fruits pratiquement mûrs, de 37,6 à 39,9 % d'acétate de linalyle, déduction faite des autres composés saponifiables, résines, cires et graisses qui accompagnent l'essence.

Schimmel et Cie ont légèrement modifié la marche du dosage d'éther dans l'essence de bergamotte. Voici comment ils décrivent leur procédé dans leur *Bericht* d'octobre 1896.

On pèse au centigramme près environ 2 grammes d'essence de bergamotte dans un matras de 100 centimètres cubes à long col ; on ajoute 10 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale et on bouche avec un liège livrant passage à un tube d'environ 1 mètre, ouvert aux deux bouts, servant de condenseur. On chauffe durant une demi-heure au bain-marie, laisse refroidir, étendu d'eau et retitre à l'acide sulfurique demi-normal avec la phénolphtaléine comme indicateur. La saponification marche suivant l'équation :



$$C^{10}H^{17}O.COCH^3 + KOH = C^{10}H^{17}.OH + CH^3.CO.OK$$

Acétate de linalyle — linalol

Le poids moléculaire de l'acétate de linalyle étant 196, le pourcentage en éther, x, est donné par la formule :

$$x = \frac{19,6\,\frac{y}{2}}{g}$$

y étant le volume de liqueur alcaline normale neutralisée par l'essence et g le poids de l'essence employé. Du résultat obtenu on peut, sans erreur sensible, déduire 1,5 % représentant la teneur moyenne, assez régulière, des corps étrangers saponifiables.

Les mêmes auteurs se sont assurés, en répétant le dosage sur une même essence à diverses époques, que la teneur en acétate de linalyle ne varie pas avec le temps.

Le poids spécifique de l'essence pure est assez constant. Il oscille entre 0,882 et 0,886. Un produit dont la densité s'écarte de ces limites doit être tenu comme falsifié. L'addition d'essences de térébenthine, de citron, d'oranges, de bergamotte distillée ou d'alcool diminue le poids spécifique ; tandis que l'addition d'une huile grasse, d'essences de cèdre ou de baume de Gurjum l'élève.

La polarisation calculée pour une épaisseur de 100 millimètres varie dans les essences naturelles entre + 8° et + 20° à la température de 15 à 20°C. L'addition d'essences de citron, d'oranges, de bergamotte distillée augmente la rotation, tandis que les essences de térébenthine, de bois de cèdre, les huiles grasses et l'alcool la diminuent.

L'essence pure donne avec la moitié de son volume d'alcool à 90 % une solution limpide ; avec l'alcool à 80 % l'essence pure donne quelquefois une solution limpide, mais quelquefois aussi une liqueur plus ou moins trouble, en raison sans doute des composés de la nature des cires, extraits en même temps que l'essence des zestes du fruit.

(1) *Arch. der Pharmacie*, 253, p. 176.— (2) Il est à remarquer que le citrus bergamia n'existe pas en Sicile. — (3) *Bericht. Sch.*, avril 1896.

Si une essence de bergamotte donne à l'essai une solution limpide avec son volume d'alcool à 80 %, on peut conclure à l'absence d'huile grasse, d'essence de térébenthine, d'essence d'oranges, etc. Si la solution est trouble, on ne peut pas, de ce seul caractère, conclure à la falsification. Il convient alors de déterminer le résidu d'évaporation, ce qu'on fait de la manière suivante :

Dans une capsule en verre ou porcelaine on pèse, au centigramme, à peu près 5 grammes d'essence, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à disparition de toute odeur d'essence de bergamotte. Si le résidu pèse plus de 6 % (l'essence naturelle donne de 5 à 6 %) on peut en conclure à l'addition d'une huile fixe. Par exemple, en additionnant l'essence pure de 5 % d'huile d'olives, on trouve un résidu d'évaporation de 10 à 11 %.

Tous ces caractères sont à considérer dans l'examen d'une essence de bergamotte. La teneur en produit saponifiable, par exemple, peut être élevée par addition d'une huile ou d'un acide gras ; la fraude se reconnaît dans ce cas par le dosage du résidu d'évaporation.

Essence de citron

Henry Garnett (1) a publié une méthode de dosage du citral (géranial). On sait, d'après les recherches de Doebner (2) que l'essence de citron est composée principalement de citral, de citronellal et de terpènes. L'odeur et le goût caractéristiques de cette essence sont dûs principalement au citral $C^{10}H^{16}O$, aldéhyde dérivant par oxydation du géraniol $C^{10}H^{18}O$, d'où le nom de géranial qu'on lui donne souvent. On comprend dès lors l'intérêt qu'aurait une méthode de dosage du citral. Il convient, toutefois, que cette méthode soit extrêmement précise, car, ainsi que l'observent Schimmel et Cie, une erreur de 0,5 sur 100 parties d'essence analysée correspond à près de 8 % sur le citral contenu dans l'essence, étant donné que la teneur des meilleures essences de citron en ce constituant caractéristique atteint rarement 7 %.

La méthode de Garnett repose sur ce fait que l'aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ peut être transformée par réduction en un alcool stable $C^{10}H^{18}O$ qu'il est facile de doser par acétylation, saponification et titrage. Malheureusement, les réactions ne sont pas en réalité aussi simples que permettrait de le supposer cet exposé. Schimmel et Cie ont soumis cette méthode à une vérification approfondie, et reconnu qu'elle donne des résultats absolument faux (3).

D'un autre côté, Soldaini et Berté, chimistes à Messine, ont essayé de doser le citral en mesurant la diminution de volume de l'essence de citron agitée avec une solution de bisulfite (4) ; leur méthode est trop approximative, d'après les résultats analytiques que publient les auteurs eux-mêmes, pour pouvoir être appliquée utilement à déterminer la valeur d'une essence de citron.

On doit donc se contenter encore, pour l'essai de cette essence, de la détermination de ses caractères physiques et de la recherche des adultérants qu'il est possible d'y mélanger.

A ce point de vue, il était intéressant de vérifier si le pinène que l'on a souvent signalé dans l'essence de citron est un des constituants normaux de cette essence, ou s'il ne s'y rencontre qu'à la suite d'une addition frauduleuse d'essence de térébenthine. Dans ce but, Schimmel et Cie ont distillé dans le vide 50 kilogrammes d'essence de citron. Le premier kilogramme de produit condensé a été soumis à un fractionnement. Il ne commence à bouillir franchement qu'à 172° ; au-dessous de cette température, on n'a recueilli que 8 centimètres cubes soit 0,016 % de l'essence essayée, d'un liquide ne présentant aucun des caractères du pinène. Il est donc démontré que l'essence de citron *ne contient pas trace de pinène*, et que la présence de cet hydrocarbure documente sûrement une fraude par l'essence de térébenthine.

Les caractères à examiner sont principalement :

Le *poids spécifique*, compris entre 0,858 et 0,861 à la température de 15° C. Les fraudes les plus usitées, addition d'essence de térébenthine ou d'un mélange de cette essence et d'essence d'oranges, ne modifient pas sensiblement ce poids spécifique. Néanmoins, il est toujours utile de le déterminer, pour avoir une indication sur l'addition éventuelle d'alcool, observée assez souvent.

Le *pouvoir rotatoire* a été trouvé compris, pour les essences pures, examinées aux lieux même de production, entre + 59 et + 67°. Les polarisations entre + 64° et + 67° sont exceptionnelles, en sorte que l'on peut admettre comme moyenne + 59 à + 64° pour le tube de 100 millimètres.

L'adultérant le plus commun de l'essence de citron, l'essence de térébenthine dévie le plan de polarisation faiblement à droite ou à gauche, suivant son origine ; de toute façon il abaisse le pouvoir rotatoire. La fraude peut donc être facilement décelée au polarimètre. Mais, comme nous l'avons dit dans notre précédente revue (5) l'abaissement du pouvoir rotatoire peut être corrigé par addition connexe d'essence d'oranges douces dont la déviation est en moyenne de + 96 à

---

(1) *Chemist and Druggist*, 1896, p. 599. — (2) *Archiv. f. Pharm.* 1894, p. 688. — (3) *Bericht.*, d'octobre 1896. — (4) Soldaini et Berte. — *Sull' analisi dell'essenza di limone.* — (5) *Monit. Scient.*, 1896, p. 13.

+ 100°. Nous avons signalé (1) le moyen proposé par Schimmel et Cie pour caractériser cette fraude perfectionnée ; nous donnons ici, d'après leur Bericht, le détail du procédé.

Rappelons d'abord qu'il est basé sur les considérations suivantes : L'essence de térébenthine est composée en majeure partie de pinène, hydrocarbure bouillant vers 158°, alors que l'essence de citron, comme on l'a vu plus haut, ne commence à bouillir que vers 172-175°. Si l'on soumet à la distillation une essence de citron falsifiée par de l'essence de térébenthine, le pinène s'assemblera dans les premières portions condensées. Il est inutile de fractionner plusieurs fois, la proportion de pinène amassée dans les premiers 10 ou 20 °/₀ distillés étant suffisante pour permettre de caractériser cet hydrocarbure. Il n'est pas besoin, pour cela, de recourir à des réactions chimiques ; la polarisation donne en effet des indications décisives : la déviation de la portion distillée est beaucoup plus faible que celle de l'ensemble de l'essence, et l'écart entre les pouvoirs rotatoires respectifs est d'autant plus considérable que la proportion d'essence de térébenthine contenue est plus forte.

Il est vrai que la première fraction distillée d'une essence de citron pure dévie moins que l'essence elle-même ; mais la différence, dans ce cas, est toujours sensiblement plus faible qu'avec une essence falsifiée par l'essence de térébenthine. C'est ce que montrent les exemples suivants.

Pour la distillation, les auteurs emploient un matras à fractionnement à trois boules de Ladenburg. Ils opèrent sur 50 centimètre cubes d'essence dont ils recueillent 5 centimètres cubes dans un vase gradué. Avec les premières gouttes condensées il passe un peu d'eau qui trouble la liqueur et dont on se débarrasse en agitant avec un peu de sulfate de soude sec. On filtre, reçoit l'huile dans un tube de polarisation de 50 millimètres de longueur et note la déviation en tenant compte de la température pour ramener le résultat à la température de 20° C (2).

Rappelons ici que pour effectuer la correction, si l'observation est faite au-dessous de 20° C il, faut, pour chaque degré thermométrique en moins, retrancher du résultat (calculé pour une épaisseur de 100 millimètres), neuf minutes. Si la température de l'observation est supérieure à 20° C, on ajoute au contraire autant de fois huit minutes $\frac{2}{10}$ qu'il y a de degrés en plus de 20° C.

La méthode a été appliqué à divers échantillons d'essence de citron, additionnée de mélanges d'essences de térébenthine et d'oranges en telles proportions que la déviation de l'ensemble soit comprise dans les limites normales de l'essence de citron pure.

Voici les caractères des constituants employés pour ces essais :

	Angle de déviation $e = 100^{mm}$, à 20°C	Poids spécifique à 15°C
Essence de citron	+ 61°52′	0,8581
Essence d'oranges	+ 96°23′	0,8507
« de térébenthine française	— 28°24′	0,8977
« de térébenthine américaine	+ 6°2′	0,8766
Mélange A { 71 parties essence d'oranges; 29 « « de térébenthine française	+ 60°22′	0,8559
Mélange B { 60 parties essence d'oranges; 40 « « de térébenthine américaine	+ 60°49′	0,8606

Le tableau suivant groupe les résultats des essais polarimétriques :

Essence	Proportion °/₀ d'esssence de térébenthine	Déviation de l'essence à 20°C	Déviation des premiers 10 °/₀ à 20° C	Différence des pouvoirs rotatoires
I. Citron pur	0	+ 61°52′	+ 58°55′	— 2°57′
II. 90 °/₀ citron pur; 10 °/₀ mélange A	Essence française 2,9 °/₀	+ 61°45′	+ 54°28′	— 7°17′
III. 90 °/₀ citron pur; 10 °/₀ mélange B	Essence américaine 4 °/₀	+ 61°42′	+ 56°52′	— 4°50′
IV. 80 °/₀ citron pur; 20 °/₀ mélange A	Essence française 5,8 °/₀	+ 61°26′	+ 49°50′	— 11°36′
V. 80 °/₀ citron pur; 20 °/₀ mélange B	Essence américaine 8 °/₀	+ 61°35′	+ 54°14′	— 7°21′

On voit que les écarts sont assez importants pour indiquer à coup sûr la présence de proportions, même faibles, d'essence de térébenthine.

(1) *Loc. cit.* — (2) Voir la note de la page 14, *loc. cit.*

De pareils résultats n'ont rien d'absolu et varient, par exemple, avec la nature de l'appareil à fractionnement et la manière dont on conduit la distillation. Il importe donc, à chaque examen, d'effectuer un essai témoin avec de l'essence de citron pure.

L'essence de citron appartenant à la classe des huiles essentielles peu solubles dans l'alcool, l'essai de solubilité dans ce véhicule n'offre aucun intérêt.

Essence de Portugal. — (Essence d'oranges douces ou amères).

On n'a caractérisé jusqu'ici, dans l'essence de zeste d'oranges amères ou douces, que le limonène, qui, vraisemblablement, ne sert que de véhicule aux substances odoriférantes qui donnent à ces essences leur parfum particulier. L'essence d'oranges douces, cependant, contient du citral, mais en moindre proportion que l'essence de citron. Il est probable que l'essence d'oranges amères en contient aussi. Ces deux essences se ressemblent beaucoup, et leurs constantes physiques se confondent le plus souvent.

Le poids spécifique de l'essence d'oranges varie de 0,848 à 0,852 à 15° C. L'addition d'essence de térébenthine ou d'essence de citron le modifie à peine ; il est notablement abaissé par une addition d'alcool.

Pouvoir rotatoire. — Il est le plus élevé de tous ceux connus pour les huiles essentielles, en sorte que toute addition d'essence étrangère se reconnaît immédiatement à la diminution du pouvoir rotatoire. Les déterminations de K. Fritzsche sur les lieux de production ont montré que la déviation de l'essence d'orange pure est comprise en général entre + 96° et + 98° à la température de 20°. Un pouvoir rotatoire inférieur à + 92° documente à coup sûr une falsification.

Comme pour l'essence de citron, il est important de ramener toutes les déterminations optiques à une même température, soit à 20° C. La correction est soustractive pour les observations faites au-dessous de 20° C ; on peut l'admettre en moyenne de quatorze minutes $\frac{5}{10}$ pour chaque degré thermométrique. Inversement pour les températures supérieures à 20° C, on ajoute treize minutes $\frac{2}{10}$ par degré centigrade.

Essence de mandarines

Cette essence a été étudiée par de Luca, en 1857 (1). Cet auteur en a isolé un terpène bouillant à 178° dont le dichlorhydrate fond à 49° C. Schimmel et Cie ont repris l'étude de cette essence. Ils en ont isolé, dès 1891, un aldéhyde qu'ils ont tenu pour du citral ; plus récemment, ils ont reconnu que cet aldéhyde ne donne pas, avec la β-naphtylamine et l'acide pyrotartrique, l'acide citryl β-naphtocinchonique de Dœbner, mais bien un produit à point de fusion indécis. Après plusieurs cristallisations, le dérivé β-naphtylamine pyrotartrique commence à fondre vers 197° ; mais il n'est entièrement fondu que vers 222°. Il est probable, d'après cela, que l'essence de mandarines contient simultanément, comme l'essence de citron, du citral et du citronnellal. Quant au terpène de Luca, son dichlorhydrate et son tétrabromure fondant à 104-105°, ainsi que son pouvoir rotatoire voisin de + 77° le caractérisent comme du limonène droit.

Conservation des essences d'hespéridées. — Toutes les essences obtenues par expression du zeste des aurantiacées s'altèrent assez rapidement lorsqu'on les conserve sans précautions. Nous avons dit, dans notre précédente revue, que l'on évite ces altérations en tenant les flacons ou bidons absolument pleins jusqu'au col, dans un local frais et dans l'obscurité. Schimmel et Cie ont cherché à déterminer l'importance relative de chacune de ces conditions. Ils ont, de plus, examiné des essences séchées au préalable sur du sulfate de soude sec. Ils résument leurs observations dans les conclusions suivantes :

1° La dessication de l'huile essentielle au moyen du sulfate de sodium non seulement n'a aucune influence favorable, mais paraît bien plutôt faciliter l'altération.

2° L'absence de l'air est de beaucoup la condition la plus importante à réaliser.

3° La lumière exerce une action défavorable ; mais cette action est presque négligeable lorsqu'on la compare à celle de l'air.

En résumé, il est essentiel, pour la conservation pratique de ces essences, de les tenir en vases complètement pleins jusqu'au col, de manière à limiter au strict minimum la surface de contact avec l'air. Bien entendu un local frais est préférable, comme magasin, à un local chaud.

Essence de citronnelle

La culture de l'*andropogon nardus L.*, qui fournit cette essence, se pratique presque exclusivement dans l'île de Ceylan, où elle couvre près de 20 000 acres. La production de l'essence a plus que doublé depuis 1887 ; elle dépasse actuellement 1 200 000 livres anglaises, soit environ cinq cent trente tonnes par an, et donne lieu à un commerce très actif. En raison de son bas prix, elle est surtout employée en Allemagne, concurremment avec l'essence de palmarosa, pour l'extraction

(1) *Comptes Rendus*, XLV, p. 904.

industrielle du géraniol. On sait qu'on y a caractérisé en outre les constituants suivants : camphène, dipentène, méthylhepténone, citronnellal, bornéol. Cette composition et son abondance en font donc une précieuse matière première pour l'industrie des parfums artificiels, une véritable mine d'où celle-ci peut extraire des alcools terpéniques, du citronnellal, des terpènes, etc., qu'elle transforme en produit de plus haute valeur.

L'essence de citronnelle étant à fort bas prix n'est guère falsifiée, sur les lieux de production et en Angleterre où elle transite, qu'avec du pétrole ou des hydrocarbures analogues.

D'après Umney (1) elle serait souvent additionnée d'une essence de Gurjum, d'une espèce différente sans doute de celle qu'on rencontre dans le commerce.

Nous avons indiqué (2) les caractères de l'essence pure et l'essai commercial par dosage de l'aldéhyde ainsi que l'examen de solubilité dans l'alcool. L'essence pure doit donner une solution limpide avec deux à trois fois son volume d'alcol à 80 °/₀ et ne pas se troubler lorsqu'on dilue avec sept à huit volumes du même solvant. D'après Schimmel et Cie, il est rare de rencontrer aujourd'hui dans le commerce de l'essence de citronnelle satisfaisant pleinement à ces conditions. Le plus souvent la solution, limpide avec deux à trois ou quatre volumes d'alcool, se trouble lorsqu'on l'étend davantage ; si elle ne dépose pas de gouttes huileuses après un repos de vingt-quatre heures, on peut admettre néanmoins l'essence comme bonne. Lorsqu'elle est additionnée de 5 à 10 °/₀ de pétrole, huile de paraffine ou analogues et de 10 à 15 °/₀ d'huile de Gurjum, elle sépare déjà nettement des gouttes huileuses. Il n'est pas rare de rencontrer des essences de citronnelle fraudées à plus de 60 °/₀.

Umney propose de doser la proportion de géraniol qui dépasserait 60 °/₀, dans les essences pures. Ce serait là l'essai le plus rationnel ; mais la teneur minima de 60 °/₀ de géraniol paraît un peu élevée.

Essence de Carvi-Cumin (*ou Kummel*)

Schimmel et Cie ont distillé les essences fournies par :

N° 1. La plante entière fraîche, coupée longue, encore fleurie, mais portant déjà des semences.

N° 2. La même, débarrassée de ses ombelles fructifères, c'est-à-dire la partie herbacée seule.

N° 3. La plante entière plus avancée, n'ayant plus de fleurs, mais dont les semences n'étaient pas encore à pleine maturité.

Les constantes observées avec ces produits sont :

	Poids spécifique à 15°C	D à 17°	Pouvoir rotatoire
Pour le n° 1	0,8S3	1,48306	+ 65°12′
» n° 2	0,88 environ (3)	1,5083	+ 20°36′
» n° 3	0,9154	1,48825	+ 63°′

On sait que l'essence de carvi normale peut être considérée comme formée surtout de carvone et de limonène avec une petite proportion d'un composé bouillant à température élevée. L'huile n° 2 des essais précédents paraissait ne contenir que ce dernier constituant ; on n'a pu y caractériser ni carvone, ni limonène. Elle a commencé à bouillir vers 195°, puis le thermomètre est monté rapidement à 230° et près de 70 °/₀ du produit ont passé entre 230 et 279° ; le résidu s'est résinifié.

Les n°ˢ 1 et 3 qui diffèrent par l'état de maturité de la plante qui les a produits possèdent les caractères suivants : d'abord, comme le montre le tableau, le poids spécifique du n° 1 est sensiblement moindre que celui du n° 2. A la distillation fractionnée on a obtenu :

	Avec le n° 1	Avec le n° 3
Entre 175 et 178°	25 °/₀	24,1 °/₀
» 178 » 185°	21	
» 185 » 190°	4,5	17,8
» 190 » 220°	5,6	
» 220 » 235°	4,8	46,6
» 235 » 240°	6,4	5,5
» 240 » 277°	9,2	6,0
Résidu et perte	3,5	
	100,0	100.0

(1) *Citronella oil and its adulterations* (*Chemist. and Druggist*, 1896, p. 356). — (2) *Monit. Scient.*, 1896, p. 12. — (3) La quantité de cette essence était trop faible pour permetfre une détermination exacte.

Le résidu de distillation s'est concrété en une masse cristalline, d'où l'alcool bouillant a isolé un hydrocarbure en petites houppes blanches fondant à 64°, probablement une paraffine.

On voit, à l'inspection du tableau de distillation, que dans l'essence n° 1 la fraction terpénique domine beaucoup, tandis que la fraction oxygénée, contenant la carvone, est anormalement faible. L'essence n° 3 contient au contraire une forte proportion de carvone, et l'on a pu isoler de la fraction 220-235° une abondante cristallisation de carvoxime, tandis que la fraction correspondante du n° 1 a donné à peine quelques menus cristaux de cette oxime.

A cette occasion, les auteurs ont contrôlé la méthode de dosage publiée récemment par Kremers et Schreiner (1) dans une étude intitulée : « De la détermination de la carvone dans les huiles essentielles ». Voici en quoi consiste cette méthode : A une dissolution de 10 grammes de l'essence à essayer dans 25 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 5 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine. Dans le cas où l'on soupçonne dans l'essence une teneur en carvone dépassant 50 °/₀, on emploie une plus forte proportion d'hydroxylamine. Au mélange on ajoute encore 6 gr. 5 de bicarbonate de sodium et l'on porte à l'ébullition, au bain-marie, durant 1/2 heure.

On étend d'eau et distille l'alcool qui entraîne déjà une grande partie de limonène ; on traite le résidu par un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il passe à la distillation des gouttes huileuses, cristallisables de carvoxime. Pour ne pas perdre celle-ci pour le dosage, on recueille le liquide vers la fin de la distillation dans des tubes à essais, et dès que l'on constate la formation de cristaux à la surface de l'eau condensée, on interrompt l'opération, lave le tube réfrigérant avec un peu d'eau chaude et réunit au résidu ces eaux de lavage, ainsi que le contenu du dernier tube. Après refroidissement, on recueille sur filtre à succion la carvoxime cristallisée, lave avec un peu d'eau froide et laisse sécher pendant quelques instants à la température ordinaire. Pour chasser les dernières traces d'humidité, on passe le produit dans un verre de montre taré et porte pendant une heure au bain-marie. Au poids obtenu, on ajoute 0 gr. 1. représentant la perte, déterminée par expérience, durant la dessiccation. Le poids d'oxime multiplié par 0,9088 donne le poids de carvone contenu dans l'échantillon.

En fait, la perte en oxime est plus importante que ne le pensent les auteurs de cette méthode de dosage. D'après les essais de Schimmel et Cie, elle peut atteindre 7 °/₀ pour une teneur d'environ 50 °/₀ en carvoxime. Voici d'ailleurs les chiffres trouvés par l'analyse de mélanges en proportions connues de limonène et de carvone.

	Teneur en carvone	°/₀ indiqué par l'analyse
1.	50 °/₀	43,18 °/₀
2.	25	19,36
3.	12,5	8,54

Il n'est pas difficile de s'expliquer ces pertes : le moment où il convient d'interrompre la distillation est plus ou moins arbitraire. Les gouttes huileuses qui précèdent l'apparition des premiers cristaux sont déjà fort riches en carvoxime et ne cristallisent pourtant pas spontanément ; mais il suffit de les toucher avec un cristal de carvoxime pour y déterminer une cristallisation. La méthode Kremers et Schreiner donne donc tout au plus des indications quantitatives ; telle qu'elle est cependant, elle peut rendre quelques services, et c'est pourquoi nous l'avons décrite malgré son imperfection.

A. Bæyer a poursuivi ses études sur les dérivés de la carvone (carvol).

La carvone (2) $C^{16}H^{10}O$ obtenue par isomérisation de la dihydrocarvone, abandonnée pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique dilué et de l'alcool, se transforme, en fixant de l'eau, en une oxytétrahydrocarvone. Celle-ci, réduite au moyen de l'alcool et du sodium, donne le même glycol, fondant à 112° que l'on obtient par l'action de l'acétate d'argent sur l'hydrobromdihydro carvéol (3).

La binitrosocarvone $(C^{10}H^{15}AzO^2)^2$ s'obtient, d'après le procédé employé par Bæyer et Manasse pour la préparation de la nitrosomenthone, en mélangeant 10 grammes de carvone avec 15 grammes de nitrite d'amyle et ajoutant peu à peu, en refroidissant, 40 gouttes de chlorure d'acétyle.

Traitée par l'acide chlorhydrique, cette substance se transforme en acide carvonebinitrosylique dont la solution alcoolique, traitée par la vapeur d'eau, fournit l'acide binitrosylique correspondant à l'oxytétrahydrocarvone, fondant à 184°. La solution de gaz bromhydrique dans l'acide acétique cristallisable remplace, dans ce dernier acide, le groupe hydroxyle par du brome ; on obtient l'acide binitrosylique de la bromtétrahydrocarvone fondant à 130°. Celui-ci, sous l'action de la potasse alcoolique, régénère l'acide carvonebinitrosylique fondant à 93°.

En abandonnant pendant quelque temps l'α ou le β nitrosochlorure de limonène droit, en solution alcoolique chlorhydrique, on obtient une hydrochlorcarvoxime active.

(1) *Pharm. Review* XIV, 4 (1896). — (2) Voir *Monit. Scient.* 1896, p. 16. — (3) *Berichte, d. d. ch. G.*, 29 (1896), pp. 3 et 30.

L'hydrochlorcarvoxime inactive prend naissance :

a) Lorsqu'on part de la carvoxime inactive.

b) Par mélange des deux combnaisons actives.

c) Par l'action de l'acide chlorhydrique en solution éthérée sur le nitrosochlorure d'hydrochlordipentène.

d) Au moyen du nitrosochlorure de terpinéol.

e) Au moyen du nitrosochlorure de pinène.

Du fait que la carvone, le limonène, le terpinéol, le pinène, le nitrosopinène et l'isocarvoxime engendrent tous, par un traitement approprié, la même hydrochlorcarvoxime, Bæyer conclut que ces corps appartiennent tous à une même famille et comportent un groupement moléculaire.

La tétrahydrocarvone traitée par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique donne naissance à un acide oximidé : $C^{10}H^{19}AzO^{3}$ et à la binitrosotétrahydrocarvone. L'auteur décrit divers dérivés de ces corps, parmi lesquels nous citerons une nouvelle terpénone $C^{10}H^{16}O$, à odeur de cumin, bouillant vers 233-235°.

Oxydée par le permanganate, l'eucarvone donne de l'acide diméthylsuccinique asymétrique.

Wallach rend compte (1) des essais d'oxydation de la bihydrocarvone, entrepris par ses élèves. On a obtenu deux composés à caractère cétonique. Celui qui se forme en plus grande abondance a pour formule $C^{10}H^{18}O^{3}$. Comme il fournit une oxime $C^{10}H^{18}O^{2}AzOH$, il doit contenir un seul atome d'oxygène cétonique ; les deux autres atomes O appartiennent à des groupes hydroxyles. Ce composé est donc un cétone glycol. Bouilli avec de l'acide sulfurique, il donne une cétone à odeur de menthe poivrée, sans doute isomère de la carvone.

L'autre cétone, qui bout à plus basse température, a pour formule $C^{9}H^{14}O^{2}$; Ce corps dérive du cétone glycol précédent par oxydation. Cette réaction explique la formation simultanée des deux cétones dans l'oxydation de la bihydrocarvone.

E. Kremers (2) a préparé, en partant de l'essence de carvi, du limonène pur, dont il a surtout étudié les propriétés optiques. Les solvants, alcool, acide acétique ou chloroforme, diminuent le pouvoir rotatoire spécifique du limonène.

(*A suivre*).

Essence de géranium

Plusieurs auteurs se sont occupés de l'identité présumée du *géraniol* de l'essence de géranium indien avec le *rhodinol de pelargonium*, de Barbier et Bouveault, le *Réuniol* (du géranium de la Réunion) de Hesse, enfin le *rhodinol* isolé par Eckart de l'essence de roses.

Erdmann et Huth (3) ayant obtenu, avec les alcools isolés de ces diverses essences, le même diphényluréthane : $(C^{6}H^{5})^{2}Az\ CO^{2}C^{10}H^{17}$ fondant à 83-84°, concluent à l'identité de ces alcools. Cette affirmation a été combattue de divers côtés :

Hesse (4) maintient que le *Réuniol* qu'il a isolé de l'essence de géranium de la Réunion diffère du géraniol par H^{2} ainsi que l'ont confirmé les études de Wallach et Naschold ; à la vérité, le produit qu'il a décrit tout d'abord était un mélange de géraniol $C^{10}H^{18}O$ avec ce nouvel alcool $C^{10}H^{20}O$: mais ce dernier domine incontestablement dans l'essence de la Réunion.

De leur côté, Barbier et Bouveault (5), en traitant leur rhodinol de pelargonium par le chlorure de benzoyle, l'ont scindé en un éther benzoïque d'où ils ont isolé par saponification un alcool $C^{10}H^{20}O$, tandis que le géraniol contenu dans leur produit s'éthérifie en oxyde de géranyle $(C^{10}H^{17})^{2}O$ ou se transforme partiellement en terpènes. Le rhodinol $C^{10}H^{20}O$, isolé de son benzoate, bout à 110° sous 10 millimètres de mercure ; son poids spécifique à 0° = 0,873 et sa déviation pour $\alpha_D = -2°11'$. Bien que Hesse n'ait pas publié les constantes de son réuniol pur, il est à peu près certain que cet alcool est identique à celui de Barbier et Bouveault. Ces auteurs ont montré d'ailleurs que l'essence de roses contient environ 20 % du même rhodinol (voir essence de roses).

Bertram et Gildemeister (6) pensent que si Erdmann et Huth ont obtenu le même diphényluréthane avec les diverses essences qu'ils ont examinées, cela tient simplement à ce que celles-ci contenaient toutes du géraniol. Mais, à côté de ce constituant, il existe dans les essences de pélargonium, outre le réuniol (rhodinol de pélargonium), un alcool encore inconnu. Ils affirment d'ailleurs que le géraniol de l'essence de palmarosa est différent du rhodinol de l'essence de roses et du rhodinol de pélargonium.

Ces conclusions sont vivement combattues par H. Erdmann dans un récent mémoire (7), dont la traduction paraîtra *in extenso* dans un de nos prochains numéros. Nous en extrayons les remarques suivantes qui résument la manière de voir de l'auteur et ses arguments dans cette question si controversée.

---

(1) *Berichte, d. d. ch. G.*, 28 p. 2703). — (2) *Am. Ch. J.* 17 (1895) p. 692. — (3) *Journ. f. prakt. Ch.* 53, p. 42. — (4) *Journ. f. prakt. Ch.* 53, p. 238 — (5) *Monit. Scient.*, 1896, p. 319.— (6) *Journ. f. prakt. Ch.* 53, p. 225. — (7) *Journ. f. prakt. Ch.* 56, p. 1 à 47.

« Tous les auteurs qui se sont occupés en ces derniers temps du rhodinol ont observé que cet « alcool $C^{10}H^{17}OH$ est toujours accompagné d'un alcool très analogue $C^{10}H^{19}OH$. Markownikoff « l'a montré d'abord pour l'essence de roses de Bulgarie (1), dont la fraction principale contient « les deux composés $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$. Ce dernier corps a été récemment identifié par Tiemann « et Schmidt (2), avec le citronnellol dérivant par réduction du citronnellal ; il accompagne con- « stamment le rhodinol aussi bien dans l'essence de roses que dans les essences de géranium « (*pelargonium*), ou de palmarosa (*andropagon*).

« Nous pensons, avec MM. Tiemann et Schmidt, que le parfum de l'essence de roses naturelles « est dû à diverses substances ; mais, à notre avis, le rhodinol $C^{10}H^{17}OH$ est, autant par sa « quantité dominante que par la fine qualité de son parfum, le constituant le plus important de « cette essence.

« Quant au citronnellol, lorsqu'il est à l'état pur, son odeur est faible, plutôt fade. Il est aussi « inférieur, comme parfum, au rhodinol, que le citronnellal $C^9H^{17}COH$ est inférieur au citral « $C^9H^{15}COH$.

« Mais, si nous dénions au citronnellol toute valeur en tant que parfum, cela ne veut pas dire « que sa présence dans les essences de roses et de géranium soit sans intérêt ; il joue certaine- « ment un rôle en fixant le parfum du rhodinol ou des autres composés odoriférants peu stables. « Si l'on dilue le rhodinol avec 25 ou 50 °/₀ de citronnellol, il devient beaucoup moins altérable « qu'à l'état pur.

« De pareils mélanges offrent des propriétés singulières qui expliquent les erreurs où sont « tombés les chimistes qui ne possédaient pas de moyens pour les séparer en leurs constituants (3). »

Voici, d'après Schimmel et Cie, la liste des essences dans lesquelles on a reconnu jusqu'ici la présence du géraniol (lémonol, rhodinol) :

Palmarosa (géranium de l'Inde, *andropogon schœnanthus*), Jacobsen 1871 (4).
Géranium (*pelargonium species*), Gintl 1879 (5).
Roses, Eckart 1891 (6).
Lavandes, Bertram et Walbaum 1892 (7).
Aspic, Bouchardat 1893 (8).
Citronnelle, Schimmel et Cie 1893 (9).
Néroli, Tiemann et Semmler 1863 (10).
Lémongrass (*andropogon citratus*), Schimmel et Cie 1894 (11).
Ylang-ylang (Cananga), Reychler 1894 (12).

L'essence de *géranium de l'Inde* a fait l'objet d'une étude analytique détaillée au point de vue des acides qui s'y trouvent sous forme d'éthers du géranyle. Pour déterminer la nature de ces acides, les chimistes de Schimmel et Cie ont saponifié 100 kilogrammes de cette essence avec 5 kilogrammes de potasse caustique dissoute dans 15 litres d'alcool. La liqueur alcaline, étendue d'eau, filtrée à travers une toile mouillée pour séparer les traces d'huile, a été acidulée par SO^4H^2 et distillée à la vapeur d'eau jusqu'à neutralité du liquide condensé. Après neutralisation par la soude, on a concentré le distillat à un petit volume, acidulé à nouveau par l'acide sulfurique et extrait à l'éther.

Les acides ainsi isolés ont été séparés par fractionnements, et identifiés par leurs constantes physiques et l'analyse des sels d'argent. On a trouvé qu'ils se composent à peu près par parties égales d'acide acétique et d'acide caproïque normal.

En résumé, l'essence de géranium de l'Inde contient en géraniol libre 68 à 83,5 °/₀ ; en acétate et caproate de géranyle 8,5 à 13,5 et jusqu'à 20 °/₀.

On n'y a pas trouvé d'autre alcool, mais environ 1 °/₀ de dipentène et des traces d'un composé bouillant entre 174 et 176° ayant une odeur prononcée de méthylhepténone.

Il est bon de rappeler que les essences de géranium, quelle que soit leur origine, contractent à la longue dans les bidons métalliques une odeur étrangère, désagréable et persistante. On agira donc prudemment en transvasant cette essence, dès réception, dans des vases en verre.

---

(1) *Berichte* 1890, p. 3191. — (2) *Berichte* 1896, p. 921. — (3) Nous reviendrons, à propos de l'essence de roses, sur cette question embrouillée comme à plaisir par les synonymies au milieu desquelles il devient difficile de se reconnaître : rhodinol, géraniol, lémonol, réuniol, rhodinol de pélargonium, citronnellol Ce dernier nom est bien choisi, puisque l'alcool $C^{10}H^{20}O$ dérive par réduction du citronnellal, de même que le géraniol correspond à l'aldéhyde géranial, que la plupart des auteurs appellent citral. — (4) Jacobsen. — *Ann. d. Chem.* 157 (1871), p. 232. — (5) Gintl. — *Iahresbericht* 1879, p. 941. — (6) *Arch. Pharm.* 229 (1891), p. 369. — (7) Bertram et Walbaum. — *J. pr. ch.* 45 (1892), p. 595. — (8) Bouchardat. — *Compt. Rend.* 117 (1893), p. 55. — (9) Schimmel et Cie. — *Bulletin* d'octobre 1893, p. 12. — (10) Tiemann et Semmler. — *Berichte, d. d. chem. G.* 26 (1893); p. 271. — (11) Schimmel et Cie. — *Bulletin* d'octobre 1895, p 32. — (12) Reychler. — *Bull. Soc. chim.* III (1894), p. 1051.

SUR LA COMPOSITION DES ARGILES, D'APRÈS M. VOGT

Par **M. A. Granger**.

Les argiles sont des roches terreuses dont une des propriétés les plus importantes est de faire pâte quand on les mélange avec de l'eau. Leur aspect est assez variable, car on peut rencontrer, dans les différentes espèces, toutes les nuances allant du blanc au noir ou au brun rouge avec tous les tons intermédiaires. Tantôt les argiles sont friables et se brisent sous les doigts, d'autres fois elles sont en masses compactes mais toujours fragiles.

On admet généralement que les argiles proviennent de la destruction de roches contenant des matériaux silicatés et alumineux (granits, gneiss, pegmatites, chlorites diorites, porphyres). Sous l'influence des changements de température, des fissures se forment dans la masse rocheuse, puis à la longue l'eau s'infiltre et, avec le temps, élargit ces fissures ; l'acide carbonique de l'air vient ajouter son action à celle de l'eau et mettre en liberté de la silice et des silicates alcalins ou alcalino-terreux. On a essayé de se rendre compte, par un jeu de formules, des différentes phases de la transformation d'un minéral type bien défini, par exemple le feldspath orthose. Je crois inutile de reproduire ici ces équations qui me semblent ne devoir être considérées que comme de simples spéculations, car les derniers travaux sur les silicates alcalins ne nous permettent pas d'accepter comme composés définis les groupements proposés par les différents auteurs. Nous savons seulement qu'à haute température, en tube scellé, l'eau détruit le feldspath ; ce simple fait d'expérience n'a pas été étudié suffisamment pour nous permettre d'insister plus longuement, avec profit, sur l'histoire géologique des argiles.

D'après ce que nous venons de voir, les argiles doivent être presque toujours plus ou moins mélangées de débris provenant de la roche mère qui leur a donné naissance, et l'on comprend facilement que suivant la lenteur et la nature des actions mécaniques, suivant les phénomènes géologiques qui ont traversé la région de formation, on se trouve en présence d'argiles pouvant être ramenées à un type général commun, mais néanmoins pouvant différer totalement par suite d'accidents secondaires. Ainsi, la présence de roches calcaires ou de pyrites ferrugineuses vient troubler profondément les propriétés de l'argile en y apportant des éléments qui modifient à la fois sa plasticité et sa fusibilité.

L'argile chimiquement pure est un silicate d'alumine hydraté dont la formule est $2SiO^2$, Al^2O^3, $2H^2O$. La connaissance exacte de la composition de l'argile n'est pas très ancienne, Brongniart et Malaguti avaient admis $3SiO^2$, $2Al^2O^3$, $4H^2O$, Forchammer $4SiO^3$, $3Al^2O^3$, $6H^2O$ (le symbole Si, avec l'ancienne valeur attribuant comme formule à la silice SiO^3). Des auteurs ont encore récemment donné la formule erronée de Brongniart et Malaguti.

On a trouvé aux États-Unis de l'argile pure cristallisée ou kaolinite. Si nous plaçons en regard des résultats de l'analyse de deux échantillons les nombres théoriques correspondant à la formule admise précédemment, nous voyons que l'expérience justifie notre manière de voir.

	Kaolinite de l'Utah (1)	Kaolinite de Summit Hill (2)	Théorie
Silice	45,64	45,93	46,64
Alumine	39,78	39,81	39,45
Oxyde de fer	traces	»	»
Eau	14,44	14,02	13,91
Eau hygroscopique	0,12	»	»
	99,98	99,76	100,00

La kaolinite est une rareté minéralogique ; les argiles sont, comme toutes les matières minérales, mélangées de débris de roches, et altérées quelquefois par des substitutions isomorphiques ou simplement par des minéraux mécaniquement interposés. En céramique, on tire parti des modifications apportées par les matières étrangères, et, pour chaque industrie, on emploie plus spécialement les argiles répondant aux qualités requises. A cet égard, l'analyse permettant dans certains cas de donner des indications précieuses, il était intéressant de chercher à préciser les corps étrangers que l'on trouvait dans certaines argiles déterminées, et quel rôle pouvaient jouer ces substances accessoires. M. Vogt (3) dans l'espoir d'apporter un peu de jour à l'histoire des argiles, a entrepris un long travail, dont nous allons rendre compte ; ses recherches ont porté spécialement sur la composition des argiles employées dans la poterie.

Avant d'exposer ses résultats, nous commencerons par indiquer en quelques mots les procédés d'analyse des argiles généralement suivis.

(1) D'après M. S. W. Johoson.
(2) D'après M. G. Vogt.
(3) *Bull. Soc. Encouragement*, mai 1897.

Analyse des Argiles

L'analyse des argiles est un cas particulier de l'analyse des silicates ; aussi applique-t-on les méthodes générales données à propos de ces composés. Cependant, à cause des corps que l'on rencontre plus spécialement dans les argiles, il est commode de suivre une marche particulière.

Le seul moyen de désagréger un silicate inattaquable par les acides, dans lequel on veut doser la silice, est de le fondre avec un carbonate alcalin. Le produit de la fusion est traité par l'acide chlorhydrique qui met la silice en liberté et, après filtration de la silice rendue insoluble, il reste dans la solution l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie et les métaux alcalins. L'addition à la matière du carbonate nécessaire pour faire l'attaque empêche de doser les alcalis ; en outre, le dosage de petites quantités de chaux et de magnésie, disséminées dans une grande quantité de chlorure de sodium, est difficile à effectuer exactement ; il faut se contenter de doser seulement l'alumine et l'oxyde de fer.

Pour déterminer les autres éléments, il faut faire une attaque soit à l'acide fluorhydrique, soit au fluorhydrate de fluorure d'ammonium. En opérant ainsi, on détruit le silicate (la silice se dégageant à l'état de fluorure de silicium) et, en traitant le résidu par l'acide sulfurique, on a toutes les bases à l'état de sulfates, mais mélangées de sulfate d'ammonium. L'alumine et l'oxyde de fer sont précipités par l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate d'ammonium, la magnésie par le carbonate d'ammonium (avec les précautions indiquées par Schaffgottsch) ; il reste alors les sulfates alcalins, mélangés de sels ammoniacaux dont on se débarrasse par calcination. Pour séparer la potasse et la soude, on emploie le procédé de Finkener, qui consiste à traiter les sulfates par le chlorure de platine, et à laver convenablement le chloroplatinate de potassium à l'alcool et à l'éther de manière à dissoudre totalement le sulfate de sodium ; on peut aussi peser séparément la potasse et la soude. Cette dernière manière de procéder est supérieure aux dosages indirects généralement employés.

Je crois utile de signaler que de l'acide titanique (1) se trouve fréquemment, pour ne pas dire toujours, dans les argiles, et que ce corps se trouve entraîné en grande partie par la silice et en quantité moindre par l'alumine et l'oxyde de fer. On retrouve l'acide titanique, contenu dans la silice, en attaquant cette dernière par le fluorhydrate de fluorure d'ammonium ou l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique ; il se forme du fluorure de silicium volatil et le composé titané reste. Pour déterminer la petite quantité d'acide titanique retenu par l'alumine et l'oxyde ferrique, on fond ces corps (préalablement calcinés pour les peser) avec du bisulfate de potassium, on reprend par une grande quantité d'eau et on précipite l'acide titanique par l'ébullition. Cette dernière manière de procéder n'est pas exempte de critiques, mais on l'emploie faute de mieux.

J'indiquerai également un mode de séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine, c'est la précipitation du fer à l'état de nitrose β naphtolate. Je n'insiste pas sur les détails de la méthode, décrite il y a plusieurs années dans ce recueil.

En suivant la marche que nous venons d'indiquer on peut avoir la composition élémentaire de l'argile, mais on n'a aucun renseignement sur les matières minérales qui entrent dans sa constitution. En attaquant la substance avec de l'acide sulfurique, on laissera intacts le feldspath et la silice qui peuvent accompagner l'argile ; le silicate d'alumine hydraté sera au contraire décomposé. Dans le résidu insoluble, nous trouverons la silice du silicate, et, s'il y en a, la silice libre et les débris de roches. Nous séparerons, au moyen d'une solution chaude et concentrée de carbonate de sodium, la silice amorphe, mise en liberté par l'action de l'acide sulfurique, de la silice cristallisée et nous pourrons, en étudiant la composition du résidu, nous rendre compte de sa nature. Il y a une observation importante à faire de suite, c'est que l'argile n'est pas seule attaquée, comme nous le verrons plus loin.

Propriétés des Argiles

Les propriétés chimiques attribuées aux argiles dans les livres classiques ont été admises longtemps sans conteste. M. Vogt a pensé avec raison, qu'avant de commencer son travail, il était bon de vérifier les anciennes assertions, et ses expériences se sont trouvées en désaccord sur certains points avec ce qui était généralement accepté. Comme les roches ne se rencontrent jamais à l'état de pureté absolue, il a commencé par examiner d'abord l'action des acides et des alcalis en solution sur les argiles et les matériaux qui les accompagnent (quartz, feldspaths et micas).

Action des acides. — Le kaolin, chauffé avec de l'acide sulfurique, est totalement décomposé ; l'acide azotique de densité 1,20 agit de même ; en tube scellé, à 210°, deux heures suffisent pour achever la réaction. L'acide chlorhydrique se comporte de même, mais beaucoup plus lentement ; cependant, en maintenant entre 70° et 90° un kaolin du Limousin avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,10, on a pu détruire presque la totalité de la matière en prolongeant l'expérience pendant six jours.

---

(1) On peut considérer l'acide titanique comme remplaçant isomorphiquement de l'acide silicique ; il est plus simple et plus probable que l'acide titanique provient de rutile englobé dans l'argile.

(2) Un traitement à l'acide sulfurique avait permis de constater que la matière soluble s'élevait à 97,4 %; l'acide chlorhydrique avait dissous 93,4 %.

Les argiles donnent les mêmes résultats quand on les traite par les acides ; la proportion dissoute dépend naturellement de la composition de la matière.

Calcinés à 1000° le kaolin et les argiles ne sont attaqués que beaucoup plus difficilement par l'acide chlorhydrique ; on ne dissout plus qu'un tiers environ de la quantité précédemment soluble.

Il n'y a évidemment pas lieu d'insister sur l'action des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique sur le quartz. Le feldspath orthose n'est pour ainsi dire pas attaqué par ces acides ; on le retrouve avec le quartz après le traitement.

La muscovite (mica blanc) $6SiO^2, 3Al^2O^3, K^2O, 2H^2O$ est attaquée par l'acide sulfurique chauffé au voisinage de son point d'ébullition ; ce résultat est en contradiction avec ce que l'on écrit couramment dans la plupart des traités de minéralogie. On doit remarquer toutefois que, pour que l'attaque soit complète, il faut que le minéral soit très divisé, comme, par exemple, dans certains corps où il n'est plus possible de reconnaître sa présence à l'œil nu. L'action des acides chlorhydrique et azotique est sensiblement la même que sur les argiles. Le mica blanc, en tube scellé, est complètement attaqué, en deux heures, par l'acide azotique ; en six jours entre 70° et 90° l'acide chlorhydrique dissout sensiblement les 4/5 de la matière. Comme l'argile, le mica calciné est moins attaquable par le réactif.

Action de la potasse caustique en solution. — Le kaolin, maintenu au contact d'une solution bouillante de potasse, est profondément décomposé. Déjà au bout de deux minutes, si on filtre la liqueur, on constate qu'elle contient de la silice et de l'alumine. Le poids de kaolin décomposé n'est pas proportionnel à la durée de l'ébullition, l'action semble s'arrêter quand une certaine proportion de silice et d'alumine s'est dissoute dans la liqueur. En ayant soin de recommencer plusieurs fois l'attaque à la potasse et en lavant et filtrant, après chaque opération, on peut décomposer une grande partie de la matière. Les diverses argiles étudiées par M. Vogt ont donné des résultats analogues.

En soumettant à l'action de la potasse du quartz pulvérisé et du sable siliceux de Fontainebleau on n'a constaté qu'une faible attaque ; au bout de 15 minutes d'ébullition, on ne dissolvait qu'environ 1 %.

Le feldspath orthose se dissout à peine ; la liqueur filtrée renferme 1 % de silice avec des traces d'alumine. Si l'on recommence l'expérience plusieurs fois, on remarque qu'après la troisième attaque il ne se dissout sensiblement plus rien.

La potasse n'agit que fort peu sur le mica blanc ; la solution filtrée contient bien de la silice et de l'alumine, mais ces deux composés sont en très faibles quantités ; si l'on recommence le traitement plusieurs fois, il semble qu'au bout d'un certain temps il ne se produise plus aucune action. Le mica magnésien (biotite) est au contraire attaqué.

En outre, comme les argiles sont fréquemment mélangées de sable siliceux, il était intéressant de connaître comment se comportait un mélange de silice et d'argile quand on le soumettait à l'action de la potasse bouillante. On a trouvé, dans ce cas, que le rapport de la silice à l'alumine était identique pour une même argile, qu'elle soit ou non mélangée de quartz. En conclusion, l'argile paraît donc attaquée avant le quartz.

Ces déterminations ont été faites avec une solution de potasse de densité 1,08 ; on opérait sur 2 gr.50 de matière avec 100 centimètres cubes de solution. On avait déterminé auparavant la valeur des faibles traces de silice et d'alumine contenues dans la potasse.

Brongniart et Malaguti avaient déjà essayé sur le kaolin cette action d'une solution bouillante de potasse ; ils pensaient que l'on devait, en opérant ainsi, dissoudre à la fois de la silice et de l'alumine en quantités dont les rapports devaient varier suivant la nature du silicate qui abandonnait ces deux composés. Ces deux savants estimaient que la potasse n'agissait que sur la partie argileuse, mais une erreur d'expérience, inexplicable, les empêcha de justifier leur manière de voir ; ils déclaraient n'avoir pas trouvé trace d'alumine dans la liqueur.

En reprenant leur travail, on a vu que l'alumine et la silice provenant du silicate décomposé se dissolvaient dans la potasse, comme le supposaient tout d'abord Brongniart et Malaguti ; leur manière de voir était juste, et elle est d'accord avec les résultats de M. Vogt, car l'expérience montre qu'il y a toujours dissolution simultanée de silice et d'alumine quond on fait agir sur une argile une solution de potasse.

Remarque. — Si l'argile contient du mica magnésien, ce corps est fortement attaqué ; au contraire, le quartz, le feldspath et le mica blanc résistent à peu près complètement. Voici du reste les valeurs du rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$ déterminées pour quelques échantillons.

Nature de la substance	Kaolin du Limousin			Mica broyé (magnésien)	80 argile de Condé 20 quarts broyé
Durée de l'expérience . .	2min,5	30min	2 heures	15 minutes	2min,5
Valeur de $\frac{Al^2O^3}{SiO^2}$ . . .	1,917	1,955	1,97	2,76	2,07

ÉTUDE DES DIFFÉRENTES SORTES D'ARGILES

KAOLINS. — Les kaolins sont fréquemment accompagnés de fragments de quartz, feldspaths, micas provenant des roches avec lesquelles ils se trouvent en contact. Quand ces débris de roches ont des dimensions assez grandes, la lévigation permet de les isoler ; mais, dès que leur grain se trouve suffisamment fin, ils sont entraînés avec l'argile pendant le lavage, et il devient impossible d'effectuer la séparation de ces deux sortes de matières.

L'analyse chimique permet de reconnaître la nature des différentes substances que renferme le kaolin ; ainsi, un traitement à l'acide sulfurique attaquera la kaolinite (1) et le mica laissant intacts le quartz et le feldspath Quand on a épuisé l'action de l'acide sulfurique, en reprenant la masse par l'eau on dissout non seulement des sels d'aluminium, mais aussi des sels alcalins. La présence de ces bases étrangères à la composition de la kaolinite s'explique par l'attaque du mica. Mitscherlich qui, le premier, avait signalé la présence d'alcalis dans les kaolins, n'en avait donné aucune raison, et, plus tard, Seger, directeur du laboratoire de recherches à la manufacture royale de Charlottenbourg avait considéré ces oxydes comme se substituant à H^2O.

En adoptant les idées de Seger, on voit que, tant qu'il ne s'agit que de kaolins faiblement alcalins, les formules déduites de l'analyse s'accordent assez bien avec $2SiO^2$, Al^2O^3, $2H^2O$, mais lorsqu'on considère les résultats d'analyse de deux kaolins japonais et chinois, contenant une plus grande proportion d'alcalis, on trouve alors un écart sensible.

Le kaolin du Japon devient 2,01 $SiO^2Al^2O^3$ 1.5 M^2O et celui de Chine 1,93 $SiO^2Al^2O^3$ 1.65 M^2O.

En se rappelant que le mica blanc est attaquable par l'acide sulfurique et qu'on peut le rencontrer dans les mêmes terrains que le kaolin, on trouve en adoptant pour le mica, d'après Tschermak, $6SiO^2$ $3Al^2O^3K^2O$ $2H^2O$, que ce que l'acide sulfurique a dissous peut être considéré comme un mélange contenant :

1 molécule de mica blanc. . . . .
3 molécules de kaolinite . . . . } pour le kaolin du Japon.

1 molécule de mica blanc. . . . .
6 molécules de kaolinite . . . . } pour le kaolin de Chine.

En généralisant cette manière de voir sur les résultats d'analyses de plusieurs kaolins de provenances diverses, on trouve une concordance très satisfaisante entre les données analytiques et les calculs faits en admettant que les alcalis proviennent du mica blanc (2).

Voici quelques exemples tirés des analyses de kaolins français de M. Vogt et des analyses de kaolins allemands de M. Seger.

	Kaolin du Limousin	Calcul pour 25 mica et 75 kaolinite	Kaolin du Limousin	Calcul pour 8,4 mica et 91,6 kaolinite	Kaolin des Eyries	Kaolin de Tresmona	Calcul pour 11 mica et 89 kaolinite	Kaolin de Hall	Calcul pour 25 mica et 75 kaolinite	Kaolin de Ledex
SiO^2.	46,33	46,21	45,37	46,12	46.69	45,98	46,31	45,83	46.23	45,36
$Al^2O^3Fe^2O^3$ . .	39,06	39,48	39,60	38.68	39,26	40,09	39,59	39,61	39,51	40,50
CaO, MgO. . .	0,11	0,22	0,26	0,07	0,48	0,45	0,10	0,93	0,20	0,20
K^2O	2,22	2,25	0,76	0,76	»	0,99	1,00	2,03	2,00	0,21
Na^2O	0,27	0,17	0,26	0,06	»	»	»	0,24	0,15	»
H^2O	11,74	11,68	13,73	13,13	13,82	13,28	12,92	11,34	11,94	14,62

Nous ferons remarquer que les kaolins des Eyzies et de Leden sont de la kaolinite presque pure ; en revanche, les autres contiennent du mica blanc dont nous voyons la proportion atteindre 25 %. Les kaolins chinois et japonais sont encore plus micacés, ils peuvent retenir jusqu'à 60 % de mica. Ce résultat auquel nous arrivons explique tout naturellement la présence des alcalis et si, jusqu'ici, ce fait était resté inaperçu, c'est que la muscovite était réputée inattaquable par l'acide sulfurique, et que l'on ignorait que, finement pulvérisée, elle acquiert une plasticité analogue à celle des kaolins.

ARGILES RÉFRACTAIRES. — Nous allons examiner successivement trois terres réfractaires : la terre de Dreux, la terre de Mussidan et la terre de Condé.

La première de ces argiles se trouve aux environs de Dreux ; c'est une bonne argile réfractaire, très plastique, que l'on trouve en petites masses d'un blanc grisâtre, disséminées dans les dépressions du terrain crayeux. On l'emploie à la Manufacture de Sèvres pour faire la gazetterie.

---

(1) Nous désignerons toujours sous ce nom la silicate $2SiO^2$, Al^2O^3, $2H^2O$.
(2) La formule du mica a été vérifiée analytiquement par M. Vogt.

Voici la composition de cette argile séchée au préalable à 120° :

	Analyse totale	Traitement à l'acide sulfurique		Composition centésimale de la partie argile
		Partie soluble	Partie insoluble	
SiO^2	59,45	36,88	22,34	47,25
Al^2O^3	27,88	29,97	»	38,38
Fe^2O^3	2,01			
CaO.	0,50	0,61	»	0,15
MgO	0,11	0,11	»	0,64
K^2O.	0,19	0,19	»	0,24
Na^2O	0,23	0,23	»	0,29
Perte au rouge . . .	10,10	10,10	»	12,93
	100,37	78,09	22,34	99,88

La partie insoluble est constituée par un sable quartzeux suffisamment fin pour ne pas pouvoir être enlevé par lévigation. En retranchant ces 22,24 °/₀ de quartz, on trouve, pour la partie argileuse, la composition centésimale inscrite dans la quatrième colonne. La seule inspection de ces nombres montre qu'on a bien affaire à de la kaolinite ; les petites quantités de potasse, soude, magnésie et chaux proviennent d'un silicate attaquable par l'acide sulfurique.

Traitée par la solution bouillante de potasse, cette argile donne pour le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$ la valeur 2,041 ; le calcul, d'après l'attaque à l'acide sulfurique, fournissait le nombre 2,08. Il y a donc concordance suffisante.

L'argile de Dreux renferme :

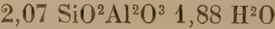
Sable quartzeux.	22,3
Kaolinite	78,1

L'argile de Mussidan (Dordogne) est gris clair, plastique et réfractaire ; elle sert à la fabrication de creusets à fondre l'acier.

L'analyse de la matière séchée à 120° donne :

	Analyse totale	Traitement par l'acide sulfurique		Composition centésimale de la partie soluble
		Partie soluble	Partie insoluble	
SiO^2.	47,93	47.93	1,72	46,68
Al^2O^3	36,57	36,57	0,15	38,72
Fe^2O^3	1,63	1,63	»	
CaO.	0,45	0,45	0,02	0,48
MgO	0,26	0,26	»	0,26
K^2O.	0,86	0,86	traces	0,85
Na^2O	0,33	0,32		0.33
Perte au rouge . . .	12,49	12,49	»	12,67
	100,52	100,52	1,89	99,99

La partie insoluble semble être formée soit de mica en fragments trop gros pour être attaqués par l'acide sulfurique, soit de feldspath. Sans tenir compte des bases secondaires, la formule devient :



$$2{,}07\ SiO^2Al^2O^3\ 1{,}88\ H^2O$$

En rapportant par le calcul les alcalis à la présence de mica blanc (qui pourrait être mélangé de mica magnésien) on trouve pour la partie soluble

Kaolinite.	86
Mica	14

Le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$, déduit d'un traitement à la potasse, a pour valeur 2,00 ; il concorde donc avec la valeur trouvée précédemment.

L'argile de Mussidan contient donc pour 100 :

Kaolinite	84,35
Mica	13,73
Sable quartzeux légèrement feldspathique. . . .	1,92

L'argile de Condé est une terre grisâtre à texture très fine, douce au toucher et réfractaire.

Examinons sa composition :

	Analyse totale	Traitement à l'acide sulfurique — Partie soluble	Traitement à l'acide sulfurique — Partie insoluble	Composition centésimale de la partie soluble séchée à 120°
SiO^2	46,30	40,34	5,60	47,89
Al^2O^3	29,92	29,76	0,22	35,33
Fe^2O^3	1,24	1,24	»	1,47
CaO	0,46	0,52	0,04	0,61
MgO	0,50	0,46	»	0,54
K^2O	0,51	0,44	0,06	0,52
Na^2O	0,21	0,20	0,04	0,24
Eau à 120°	9,32	9,32	»	»
Perte au rouge	11,27	11,27	»	13,37
	99,73	93,55	6,05	99,97

Nous trouvons, en négligeant comme nous l'avons fait précédemment les bases étrangères, que cette argile a pour formule :



$$2,21\ SiO^2,\ Al^2O^3,\ 2,05\ H^2O$$

expression assez voisine de la formule de la kaolinite.

Le traitement à la potasse donne les résultats suivants :

Durée de l'expérience	1 min. 5	15 min.	60 min.
Valeur du rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$	2,02	2,06	2,02

Chauffons maintenant le résidu de ces trois attaques avec de l'acide sulfurique chaud, nous trouvons, une fois l'action terminée, de l'alumine et de la silice dans la liqueur, et leur rapport est :

$$\frac{SiO^2}{Al^2O^3} = 2,33$$

Nous voyons donc, qu'ici encore, nous nous trouvons en présence du silicate $2SiO^2, Al^2O^3, 2H^2O$, mélangé à une autre matière silicatée plus riche en silice et résistant au traitement à la potasse. Les alcalis doivent provenir aussi de débris micacés.

Collyrite. — Sous ce nom, nous allons étudier un échantillon de matière argileuse réfractaire, difficilement plastique et riche en alumine. La couleur de cette substance est blanche jaunâtre.

Le traitement à l'acide sulfurique fournit les nombres suivants :

	Partie soluble	Partie insoluble
SiO^2	36,53	0,29
Al^2O^3	35,52	»
Fe^2O^3	0,60	»
CaO	0,45	»
MgO	0,05	»
Na^2O	0,29	»
K^2O	traces	»
Perte au rouge	13,40	»
H^2O à 120°	12,61	»
	99,45	0,29

En ne considérant comme combinée que l'eau qui se dégage au-dessus de 120°, on est conduit à la formule :



$$1,719\ SiO^2Al^2O^3\ 2,10\ H^2O$$

ce qui représente un écart sensible avec la constitution de la kaolinite.

En traitant à froid par la potasse, on dissout à la fois de la silice et de l'alumine ; il y a donc avec cette argile autre chose que l'alumine hydratée. En reprenant plusieurs fois l'action du réactif à l'ébullition sur la matière, on arrive aux nombres suivants :

Durée de l'attaque	30 min.	5 min.	15 min.	28 min.
Valeur du rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$	1,039	1,115	1,78	2,06

Le résidu soumis à l'action de l'acide sulfurique chaud donne :

$$\frac{SiO^2}{Al^2O^3} = 2,10$$

On voit donc nettement la présence de deux silicates alumineux hydratés, l'un à $2SiO^2$ et l'autre à $1SiO^2$.

L'allophane (1) est bien un silicate à une molécule d'acide silicique; et, comme il perd toute son eau avant 200° et que la kaolinite ne l'abandonne qu'à près de 400° (2), il reste à établir si les quantités d'eau trouvées dans l'analyse peuvent s'appliquer à ce minéral et à la kaolinite.

En dosant l'eau perdue :

1° Dans nn courant d'air sec	11,42
2° De la température ambiante à 250°	4,12
3° De 250° au rouge vif	10,74

on peut admettre que 11,42 représente l'eau hygrométrique, 4,12 l'eau de l'allophane et 10,74 l'eau de la kaolinite.

D'autre part, le nombre 1,72 trouvé pour le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$ conduit à la composition

Kaolinite	70
Allophane	20

Comparons les quantités de SiO^2, Al^2O^3, H^2O nécessaires pour répondre à cette constitution avec les chiffres donnés par l'analyse :

	SiO^2	Al^2O^3	H^2O
70 Kaolinite	32,48	27,79	9,76
20 Allophane	4,76	8,09	7,14
Eau hygroscopique	»	»	10,42
Total	37,24	35,88	27,32
Analyse	36,53	35,52	26,28

L'écart est assez faible pour que nous puissions accepter les conclusions de l'auteur, qui regarde cette argile, non comme une collyrite, mais comme un mélange d'allophane et de kaolinite. La collyrite, d'après Dana, serait SiO^2, $2Al^2O^3$, $9H^2O$. Nous sommes loin de cette formule.

Argiles a grès. — Ces argiles, assez plastiques et généralement de couleur foncée, cuisent assez blanc. Elles contiennent moins d'eau que les argiles précédentes, mais on y rencontre des quantités notables d'alcalis et quelquefois même de magnésie.

L'argile des Gâtines (près Saint-Amand en Puisaye, Nièvre) contient :

	Analyse totale	Traitement à l'acide sulfurique	
		partie soluble	partie insoluble
SiO^2	64,17	24,00	40,28
Al^2O^3	20,56	19,57	0,99
Fe^2O^3	1,01	0,97	»
TiO^2	0,82	0,82	»
CaO	0,23	0,09	0,11
MgO	»	traces	»
K^2O	1,82	1,62	0,19
Na^3O	0,38	0,31	0,07
Perte au rouge	6,44	6,44	»
H^2O hygroscopique	4,42	4,42	»
	100,19	58,51	41,64

En prenant les rapports de SiO^2, K^2O, H^2O à Al^2O^3 nous arrivons à :

$$2,03\ SiO^2Al^2O^3, 0,113\ K^2O\ 1,82\ Al^2O$$

ce qui représente un mélange de

Mica	0,11
Kaolinite	0,67

En ajoutant maintenant la partie insoluble nous avons pour la composition de l'argile à grès des Gâtines :

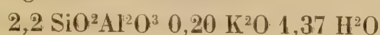
Mica blanc	19,5
Kaolinite	39,0
Quartz	36,8
Débris de roches	4.8
	100,1

(1) D'après une analyse de M. Vogt, sa composition serait $SiO^2Al^2O^3,4H^2O$.
(2) D'après M. Le Chatelier SC. 1887, 116.

Deux autres terres à grès de Rambervilliers (Vosges) ont donné à l'analyse :

	Analyse totale	Traitement à l'acide sulfurique		Analyse totale	Traitement à l'acide sulfurique	
		soluble	insoluble		soluble	insoluble
SiO^2	65,94	27,36	38,07	58,64	33,84	24,80
TiO^2	traces	»	»	»	»	»
Al^2O^3	20,13	19,72	0,49	22,65	21,37	0,87
Fe^2O^3	1,76	1,76	»	2,56	2,56	»
CaO	0,44	0,18	0,16	0,21	0,21	0,08
MgO	0,77	0,70	»	1,54	1,54	»
K^2O	2,88	2,72	0,19	5,14	5,14	0,65
Na^2O	0,49	0,44	0,06	0,38	0,38	0,09
Perte au rouge	5,06	5,06	»	5,33	5,33	»
H^2O hygroscopique	2,92	2,92	»	4,16	4,16	»
	100,39	60,86	38,97	100,61	73,74	26,49

Les éléments de la première argile nous conduisent à :



$$2{,}2\ SiO^2Al^2O^3\ 0{,}20\ K^2O\ 1{,}37\ H^2O$$

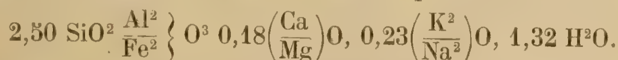
ce qui correspond au mélange moléculaire :

Mica	0,29
Kaolinite	0,40

En ajoutant le résidu insoluble dans l'acide sulfurique, on a comme composition :

Quartz et débris de roches	38,97
Kaolinite	22,60
Muscovite	35,33
Humidité	2,92
	99,82

Dans la deuxième argile de Rambervilliers, la magnésie et la chaux ont une importance suffisante pour nécessiter leur introduction dans la formule, qui devient alors :



$$2{,}50\ SiO^2 \left.\frac{Al^2}{Fe^2}\right\} O^3\ 0{,}18\left(\frac{Ca}{Mg}\right)O,\ 0{,}23\left(\frac{K^2}{Na^2}\right)O,\ 1{,}32\ H^2O.$$

Ici le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$ est supérieur à 2 et le traitement à la potasse nous fournit successivement les nombres suivants :

Durée d'expérience	3 min.	1 heure	3 heures
Valeur du rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$	2,09	2,37	2,56

Il y a donc un silicate plus acide, plus difficilement attaquable que la kaolinite, et qui doit renfermer la magnésie. La nature n'a pu en être déterminée.

Marnes. — On avait admis pendant longtemps que les marnes étaient des argiles mélangées de carbonate de calcium. Nous allons voir, en étudiant deux types bien différents, que la matière qui accompagne le carbonate n'est pas de la kaolinite.

La marne d'Argenteuil, utilisée pour la préparation de la porcelaine tendre renferme :

	Solution chlorhydrique	Analyse totale de la partie argileuse	Attaque par l'acide sulfurique	
			soluble	insoluble
CO^2	25,83	»	»	1,52
SiO^2	0,50	52,40	50,19	»
Al^2O^3 }	0,75	15,13	15,19	»
Fe^2O^3 }		5,30	5,30	»
CaO	32,99	1,33	1,16	»
MgO	0,66	5,36	5,10	»
K^2O	0,10	1,36	1,36	»
Na^2O	0,22	0,49	0,49	»
S	»	0,76	0,69	»
SO^3	0,45	»	»	»
Perte au rouge	»	8,36	8,36	»
H^2O hygroscopique	»	10,29	10,29	»
	61,50	100,78	98,13	

Le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$ est tout à fait différent des valeurs déjà obtenues ; les nombres trouvés nous donnent l'expression complexe :

$$4{,}58\ SiO^2 \left.\frac{Al^2}{Fe^2}\right\} O^3,\ 0{,}144\ CaO,\ 0{,}697\ MgO,\ 0{,}079\ K^2O,\ 0{,}043\ Na^2O$$

En soumettant maintenant la matière à l'action de la potasse on a :

Durée de l'expérience . . .	15 min.	15 min.	1 heure	1 heure
Valeur du rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$.	9,59	7,14	4,45	4,05

Le résidu des quatre attaques lavé à l'acide chlorhydrique, puis traité par l'acide sulfurique se dissout presque en totalité.

La composition de la partie soluble est :

$$2{,}7,\ SiO^2 \left.\frac{Al^2}{Fe^2}\right\} O^3,\ 0{,}730\ MgO,\ 0{,}231\ K^2O,\ 0{,}065\ Na^2O\ 1{,}743$$

expression qui se rapproche de celle trouvée pour la deuxième argile de Rambervilliers.

En étudiant la composition de la marne de Brantigny (Aube) nous allons voir que nous sommes conduits à une formule analogue.

	Analyse totale	Attaque par l'acide sulfurique	
		partie soluble	partie insoluble
SiO^2	53,40	39,06	14,00
Al^2O^3	22,72	22,86	0,46
Fe^2O^3	6,12		»
TiO^2	0,40		»
CaO	0,55	0.55	»
MgO	1,54	1,54	»
K^2O	3,98	3,73	0,25
Na^2O	0,58	0.51	0,07
Perte au rouge	7,61	7,61	»
H^2O hygroscopique	3,76	3,76	»
	100,66	85,74	14,78

La formule déduite de l'analyse de la partie soluble est :

$$2{,}50\ SiO^2 \left.\frac{Al^2}{Fe^2}\right\} O^3,\ 0{,}038\ CaO,\ 0{,}148\ MgO,\ 0{,}153\ K^2O,\ 0{,}032\ Na^2O,\ 1{,}63\ H^2O$$

expression qui se rapproche également beaucoup de celle de la partie soluble de l'argile de Rambervilliers citée plus haut.

Comme nous le voyons d'après les résultats des analyses, ces argiles sont magnésiennes, mais il ne nous est pas possible d'indiquer pour le moment le silicate qui amène cette nouvelle base.

Conclusions

L'élément plastique des argiles est la kaolinite, et si, dans certaines argiles, nous rencontrons des alcalis, c'est à la présence de mica qu'est due l'introduction dans la substance de bases alcalines. Ce mica divisé, étant plastique, ne change en rien les propriétés plastiques de la kaolinite. Quant à la matière argileuse des marnes, elle semble être d'une autre nature que la kaolinite et formée de débris de minéraux magnésiens.

Cette manière d'envisager les argiles explique la variation de leurs qualités industrielles.

Composée de kaolinite pure ou alliée à de petites quantités de quartz, feldspaths et micas, l'argile sera un kaolin ; formée de kaolinite, de quartz et de minéraux alumineux, la roche sera réfractaire. De fortes proportions de micas transformeront la kaolinite en argile à grès.

Quant à la plasticité, elle dépendra de la ténuité et de l'abondance des matériaux lamellaires, kaolinite et micas.

TEINTURE DES MATIÈRES COLORANTES SUR MORDANTS MÉTALLIQUES, D'APRÈS LES TRAVAUX RÉCENTS

Par **MM. Ch. Gassmann et R. Bernard.**

De nombreux travaux épars traitent actuellement de la teinture des principales matières colorantes sur quelques mordants à la portée de l'usage industriel. MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski (1) ont cherché à compléter ce qu'on savait jusqu'à présent de la fixation des colorants par les mordants, et ont étudié particulièrement 19 mordants nouveaux dont beaucoup de types appartiennent aux terres rares.

Nous avons cherché à présenter à nos lecteurs un tableau résumant les résultats obtenus par MM. Scheurer et Brylinski. En outre, nous avons ajouté quelques indications sur la manière dont se comporte l'antimoine comme mordant par rapport à plusieurs colorants. Comme le disent MM. Scheurer et Brylinski, c'est à tort qu'on n'a pas étudié l'antimoine (à l'état de sesquioxyde), car il donne de bons effets avec certains colorants orthodihydroxylés, ce qui confirme la théorie de Liebermann et Kostanecki. Mentionnons encore que, pour ces quelques essais, nous sommes partis du tannate antimonieux.

En parlant de la théorie de Liebermann et Kostanecki, nous voudrions rappeler que tous les résultats de MM. Scheurer et Brylinski ne confirment pas leur théorie; il en est ainsi pour le zirconium tétravalent qui fonctionne très bien comme mordant. Parmi les travaux antérieurs concernant la teinture sur mordants métalliques, citons encore les données suivantes (2).

1868. Bull. soc. ind. Mulhouse, Horace Kœchlin, p. 664:

Sur quelques mordants autres que l'alumine et le fer, et notamment sur un grenat au chrome (Ag. Sb, Bi, Ba, Ca, Cd, Cu, Cr, Co, Gl, Mg, Hg, Mn, Mo, Au, Pt, Pd, Pb, Tu, Ur, Zn).

1878. Bull. Soc. ind. Mulhouse, Proc. verb. Comité de chimie, juillet :

Fixation de l'éosine à l'acétate de plomb, par M. Horace Kœchlin.

1877. Bull. Soc. ind. Mulhouse, p. 23 :

Note sur quelques couleurs vapeur obtenues avec les nitro-alizarines, par MM. L. Stamm (Al, Ur, Ni, Sb, Bi, Cd, Cu).

1878. Note sur le bleu d'anthracène, par MM. H. Kœchlin et Prudhomme (mentionnant l'emploi du mordant de nickel).

1882. Bull. Soc. ind. Mulhouse, p. 266 :

Fixation de quelques matières colorantes artificielles par les mordants métalliques, par M. Horace Kœcklin (acétate d'alumine, de chrome, de magnésie et de chaux, purs et mélangés). Matières colorantes essayées : phloxine, ponceau 3 R, primerose, fuchsine, safranine, éosine, acide picrique, orangé 2, phosphine, bleu méthylène, bleu de diphénylamine 5 B, carmin d'indigo, violet Poirrier, orseille, roccelline, binitronaphtol, brun Bismarck, rouge neutre, induline, gris Coupier.

1887. Zeitung fur angewandte chemie, p. 101-107. Ueber Nickelsalzen und ihre Anwendung in der Baumwollfarberei-und Druckerei, par MM. Liechti et Suéda. Sels de nickel, leur fixation sur tissu; influence de l'huilage. Matières colorantes essayées : alizarine, orangé d'alizarine, bleu d'alizarine S, céruléine, gallocyanine, galléine, graines de Perse, campêche.

1889. Wilcox dying, patent nº 3934.

Nickel salts or Cu.., Zn, fixing af azo.

1893-1894. Færberzeitung, p. 17-19. Verwendung der Uransalze als Beize für Farbstoffe von Dr. E. Odernheimer. Cet auteur a examiné les laques insolubles qui forment environ 200 colorants avec les colorants, dont 23 seules donnent des résultats. Parmi les colorants basiques : la rosaniline, le dahlia, le vert méthyle, la fuchsine, la rhodamine; puis comme phénoliques : la fluorescéine et l'éosine; comme colorants azoïques qui ne suivaient pas la règle de Liebermann et Kostanecki, les rouges congo et diamine, la chrysamine, l'orangé pour drap, le benzo orangé, le brun Bismarck ; enfin comme colorants orthohydroxylcarboxyliques ou du type de l'alizarine : le jaune diamant, les alizarines pour rouge, RG, RR, l'orangé d'alizarine G, les bordeaux d'alizarine B, G et GG et les alizarines-cyanines G et G extra.

1895. Bull. Soc. ind. Mulhouse, p. 45. Procès-verbaux du Comité de chimie : Sur l'emploi de la glucine comme mordant, par M. Maurice Prud'homme (les essais de cet auteur portent à croire que la glucine est un protoxyde, vu qu'elle se teint sans le concours de la chaux). Colorants essayés : B-nitro-alizarine, alizarine, alizarine-cyanine, bleu d'alizarine. Notons que les essais de MM. Scheurer et Brylinski ont porté sur des mordants représentant 0,11 atome de métal par litre de couleur, et à l'état d'acétate ou d'acétonitrate.

Les couleurs épaissies ont été imprimées, les impressions séchées, exposées au gaz ammoniac, puis passées en craie à 50°C. et lavées à fond. Pour les formules de ces corps bien connus nous renverrons à l'excellent traité de M. Seyewetz.

(1) *Bulletin de la Société industr. Mulhouse*, mai, juin, 1897.
(2) Voir le travail de MM. Scheurer et Brylinsky.

TABLEAU INDIQUANT L'ACTION DES DIFFÉRENTS MORDANTS SUR LES MATIÈRES COLORANTES

Colorants	Rouge de Saint-Denis	Brun Bismarck	Ponceau Acide	Benzo orangé	Ponceau 6RB	Congo GR	Noir Diamant	Noir d'Alizarine	Alizarines	Jaune d'Alizarine A	Bleu d'Alizarine	Vert d'Alizarine S	Orangé d'Alizarine
Antimoine[1]	»	»	»	»	»	»	»	»	Violet bleuâtre comme sur Fe [1]	»	»	»	»
Cadmium	»	»	Rouge clair tombant au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cérium	»	»	»	»	»	»	Gris assez solide au savon	»	Violets assez solides au savon	»	Gris bleu verdâtre solide au savon	Bleu vert foncé rabattu très solide au savon	Puce solide au savon
Glucinium	»	»	»	»	»	»	Gris foncé violacé résistant assez bien au savon	Violet gris bleuâtre très solide au savon	Puce « orange » (rose foncé par savonnage)	Orangé vif foncé. Solidité faible au savon	Prune rabattu résiste peu au savon	Vert bleu résistant bien au savon	»
Thorium	»	»	»	»	»	»	Gris foncé résistant bien au savon	Gris foncé très solide au savon	Grenat violacé très solide	Orangé foncé très vif se dégrade au savon	Bleu indigo vif résistant au savon	»	»
Uranium	»	Bois se dégradant au savon	»	»	»	»	»	Gris clair très solide au savon bouillant	Gris presque noirs plus ou moins résistants	»	Bleu vert résistant parfaitement au savon bouillant	Olive bleuâtre foncé résiste bien au savon bouillant	»
Yttrium	»	»	»	»	»	»	Gris foncé assez résistant au savon	Gris bleu très solide au savon	Violet rouge peu résistant au savonnage	Orangé très foncé un peu rabattu vire au violet rouge pr le savon bouillant	Bleu vert foncé résiste au savon	Vert bleu foncé résiste bien au savon	»
Zirconium	»	»	»	»	»	»	Gris foncé résistant bien au savon	Gris foncé très solide au savon	Grenat très riche et solide	Orangé très foncé et très vif	Gros bleu presque noir résiste au savon bouillant	»	»
Aluminium	»	»	»	»	»	»	»	»	Rouges résistant diversement au savon bouillant	Orangé très vif sans résistance au savon	»	Bleu vert foncé résistant mal au savon bouillant	»
Bismuth	»	Bois orangé foncé se dégradant au savon	Rouge tombant au savon	»	»	»	»	Gris, se dégrade d'abord puis solide au savon bouillant	Grenat, solidité relative au savon	»	Gris bleu peu foncé résistant assez bien au savon	Olive bleuâtre foncé se dégradant au savon bouillant	»

Chrome	Jaune rabattu très solide au savon	»	»	»	»	»	Gris très solide au savon	Gris résistant au savon bouillant	Grenat clair très solide au savon	Jaune orangé très solide au savon	Bleu gris résistant bien au savon bouillant	Bleu vert résistant parfaitement au savon bouillant	»
Cobalt	Rose foncé tombe au savon	»	Rouge clair se dégrade et tombe au savon	Orangé foncé rabattu se dégrade au savon	Rose violacé foncé tombe au savon	Rouge grenat clair tombe au savon	Gris bleu verdâtre tombe au savon	Réserve	Teinture faible résiste mal au savon	»	»	Bleu vert foncé très solide au savon	»
Cuivre	»	»	»	Orangé foncé rabattu ne résiste pas au savon	»	»	Gris très foncé assez solide au savon	»	Violet rouge rabattu ne résiste pas au savon	Bois foncé rabattu peu solide au savon	»	»	»
Etain	»	»	»	»	»	»	»	»	Rouges orangés peu résistants au savon	»	Violet résiste faiblement au savon	Gris bleu résistance médiocre au savon	Rouge orangé vif, résistance faible au savon
Fer	»	»	»	»	»	»	Olive foncé résistance faible au savon	»	Violets rouges absolument solides au savon	Bois orangé rabattu se dégrade au savon	Gris foncé très solide au savon bouillant	Olive bleu très foncé très solide au savon bouillant	»
Manganèse	»	»	Bistre très solide au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	Mauvaise teinture mais résiste bien au savon bouillant	»
Mercure	»	»	»	»	»	»	Gris clair solide au savon	»	»	»	»	»	»
Nickel	Rose foncé se dégradant au savon	»	Rouge clair se dégradant au savon	Rouge rabattu résistant assez bien au savon	Rose violacé foncé se dégradant au savon	Rouge grenat clair se dégradant au savon	Gris bleu verdâtre solide au savon	Gris bleu résistant assez bien au savon bouillant	Violet rouge rabattu peu solide au savon	»	»	Vert bleu résiste parfaitement au savon bouillant	»
Plomb	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Bleu d'indigo peu foncé mais très solide au savon bouillant	Vert se dégrade au savon bouillant	Gris foncé violacé assez solide au savon
Zinc	»	»	Rouge clair tombant au savon	»	»	»	Gris tombant au savon	»	»	»	»	»	»

(1) L'*antimoine* (à l'état de tannate antimonieux), fixe les colorants phénoliques comme les éléments triatomiques, toutefois les colorations obtenues ne sont solides ni au savon ni aux acides (Ch. Gassmann), observations inédites.

TABLEAU INDIQUANT L'ACTION DES DIFFÉRENTS MORDANTS SUR LES MATIÈRES COLORANTES (*suite*)

Colorants	Marron d'Alizarine	Brun d'Anthracène	Azo vert	Pyronine G	Bleus Patentés	Violet Méthyle	Rhodamine	Galléine	Céruléine	Bleu méthylène	Gallocyanine	Safranine	Rouge de Magdala
Antimoine[1]	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cadmium	»	»	»	»	Outremer vif foncé tombant au savon bouillant	»	»	»	Violet très faible résistance faible au savon	»	»	Rose violacé résistant au savon bouillant	»
Cérium	Violet rouge rabattu très solide au savon	»	»	Rose clair assez solide au savon	Bleu clair solidité médiocre au savon	»	»	Bleu indigo violacé résiste bien au savon	Vert très solide au savon	»	Violet foncé terne résiste mal au savon	»	»
Glucinium	Violet se ternit au savon	Bistre se dégradant normalement au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Thorium	Violet résiste au savon	»	Vert vif se dégrade au savon	»	»	»	»	Puce violacé résistant au savon bouillant devient prune	Vert très foncé résiste très bien au savon bouillant	Bleu clair peu vif vire au gris clair pr le savon bouillant	Violet très foncé se dégrade de 1/2 au savon bouillant	»	Rose violacé solide au savon bouillant
Uranium	Noir violacé se dégrade au savon	»	»	Grenat très foncé se dégrade au savon	»	»	»	»	Olive résiste bien au savon bouillant	Bleu très vif et très foncé diminue des 3/4 par le savon	Noir se dégrade pour le savon bouillant	Rose cramoisi foncé se dégrade au savon	»
Yttrium	Violet foncé se dégrade au savon	»	»	»	»	»	»	Violet noir résiste au savon bouillant	»	»	Violet foncé ne résiste pas au savon	»	Rose résiste au savon bouillant qui développe la nuance
Zirconium	Violet résiste au savon	»	Vert vif se dégrade au savon	»	»	Violet assez foncé se dégrade au savon	Gris violacé clair ne résiste pas au savon	Puce foncé devient un gros bleu tr. résistant pr le savon bouillant	Vert très foncé résiste très bien au savon bouillant	Bleu clair peu vif tire au gris clair par le savon	Violet très foncé se dégrade de 1/2 au savon bouillant	»	Violet rouge assez solide résiste bien au savon bouillant
Aluminium	Grenat se rebouilli au savon	»	»	»	Violet vif devient bleuâtre au savon bouillant se dégrade à moitié	»	»	Violet très foncé complètement débouilli	Vert foncé résistant bien au savon bouillant	»	»	»	»
Bismuth	Violet	»	Vert assez clair résistant médiocrement au savon	Rose foncé violacé se dégradant au savon bouillant	Bleu se dégradant, se ternissant un peu au savon	Violet vif	»	Rose foncé violacé se dégradant au savon bouillant	Vert foncé vif rés. parfaitement au savon bouillant	Bleu moyen diminue de moitié au savon bouillant	Prune foncé ne désiste pas au savon bouillant	Rose violacé résistant très bien au savon bouillant	»

Chrome	Mode violacé	»	»	»	Bleu gris résistant mal au savon	»	»	Violet résistant parfaitement au savon bouillant	Vert résistant parfaitement au savon bouillant	»	Violet bleuâtre vif résistant au savon bouillant	»	»
Cobalt	»	»	»	»	»	Violet rouge résiste au savon mais rougit	»	Violet foncé non résistant au savon	»	»	»	»	»
Cuivre	»	»	»	»	»	»	»	Violet résiste assez bien au savon	Vert foncé résiste bien au savon bonillant	»	Noir débouilli par le savon bouillant	»	»
Etain	Rouge rabattu	»	Réserve	»	»	»	»	Puce résistance faible au savon	»	Bleu résistance très faible au savon	»	»	»
Fer	Noir violacé se dégrade au savon	»	»	»	»	»	»	Violet foncé se dégrade un peu au savon bouillant	Vert noir résistant parfaitement au savon bouillant	»	Violet très foncé ne résiste pas au savon bouillant	»	»
Manganèse	»	»	»	»	»	»	»	Violet noir sans résistance au savon bouillant	Bonne résistance au savon bouillant	»	»	»	»
Mercure	»	»	»	Rose violacé foncé ne résiste pas au savon	»	»	»	»	»	Bleu grisâtre très résistant au savon bouillant	»	Rose violet assez solide au savon bouillant	»
Nickel	Mode violacé débouilli de 1/2 au savon	»	Vert vif assez solide au savon bouillant	»	Bleu foncé se dégrade au savon bouillant	»	»	Violet bonne résistance au savon bouillant	Vert foncé résistant bien au savon bouillant	Teinture faible résistant au savon bouillant	Violet foncé ne résiste pas au savon bouillant	Rose violacé résiste bien au savon bouillant	»
Plomb	»	Gris mode très solide au savon	»	»	»	»	»	Violet rabattu bleu franc au savon bouillant	Vert foncé résiste au savon bouillant	»	Violet foncé rougeâtre rabattu ne résiste pas au savon bouillant	»	Rose violacé résiste au savon bouillant
Zinc	Mode violacé débouilli au savon.	»	»	»	Outremer violet vif foncé tombant au savon bouillant	»	»	Violet très foncé résistance faible au savon bouillant	Vert assez vif se dégradant au savon bouillant	Bleu clair se dégrade de 1/2 au savon bouillant	»	Rose violacé résistant bien au savon bouillant	»

(1) *L'antimoine* (à l'état de tannate antimonieux), fixe les colorants phénoliques comme les éléments triatomiques, toutefois les colorations obtenues ne sont solides ni au savon ni aux acides (Ch. Gassmann), observations inédites.

Tableau indiquant l'action des différents mordants sur les matières colorantes (*suite*)

Colorants	Erica	Jaune de Carbarol	Benzoflavine	Gaude	Cachou	Cachoupegu	Cuba	Campêche	Sumac	Tannin	Quercitron	Graines de Perse	Cochenille
Antimoine[1]	»	»	»	»	»	»	»	Violet rougeâtre peu résistant [1]	»	»	»	»	»
Cadmium	»	»	Jaune orangé ne résiste pas au savon bouillant	»	»	»	»	»	»	»	Mode très clair	»	»
Cérium	»	»	Jaune vif résiste médiocrement au savon bouillant	»	»	»	Cachou très résistant au savon	»	»	»	Mode très clair	»	Violet rose clair assez peu résistant au savon
Glucinium	»	Jaune orangé vif résistant au savon	»	Jaune résiste assez bien au savon	»	»	Jaune	»	»	»	»	Jaune	Violet rougeâtre peu résistant au savon
Thorium	»	Jaune orangé résiste bien au savon bouillant	Jaune orangé peu résistant au savon	Jaune rabattu très solide au savon	Cachou devenant bois orangé au savon très résistant	Bois résistant au savon bouillant	»	Bistre rougeâtre très solide au savon	Mode jaune clair solide au savon	Mode jaune gris clair solide au savon	»	Jaune se fonçant et s'avivant au savon bouillant	Violet rouge résistant au savon
Uranium	»	Jaune orangé se dégrade au savon	Orangé foncé vif ne résiste pas au savon bouillant	Ocre jaune vif peu solide au savon bouillant	»	Bois foncé vif résiste au savon	»	Noir très solide au savon	Mode orangé rabattu assez solide au savon bouillant	Mode orangé clair	»	Bois orangé très vif solide au savon	Vert ne résiste pas au savon
Yttrium	»	»	»	Olive clair très solide au savon	Mode rosé très solide au savon	Mode résiste au savon	»	Noir poivre très solide au savon	Gris mode très solide au savon	Mode jaune très solide au savon	»	Olive très solide au savon	Violet bien résistant au savon
Zirconium	»	Jaune orangé résiste très bien au savon bouillant	Jaune orangé vif résistance faible au savon	Jaune rabattu absolument solide au savon	Cachou devenant bois orangé très résistant au savon	Bois résiste parfaitement au savon bouillant	»	Bistre rougeâtre très solide au savon	Mode jaune solide au savon	Mode jaune grisâtre solide aa savon	Jaune olive clair	Jaune se fonçant et s'avivant au savon bouillant	Violet rouge bien résistant au savon bouillant
Aluminium	»	»	»	Jaune vif résistance faible au savon	Cachou résistant parfaitement au savon bouillant	»	»	Noir se dégradant au savon bouillant	»	»	»	Jaune vif se dégradant au savon	Rose violacé résistance faible au savon
Bismuth	»	»	»	Jaune un peu orangé très solide au savon	»	Bois foncé vif résistant absolument au savon bouillant	»	Noir résistant parfaitement au savon	Mode jaune vif très solide au savon	Mode jaune vif très soluble au savon	»	Jaune orangé solide au savon	»

Chrome	»	Jaune rabattu solide au savon	»	Jaune rabattu très solide au savon	Mode rosé très solide au savon	Bois clair résistant au savon bouillant	»	Gris solide au savon	Gris jaune très solide au savon	Gris jaune très solide au savon	»	Jaune orangé rabattu solide au savon	Violet rouge résistant assez bien au savon
Cobalt	Violet rouge très foncé résiste mal au savon	Jaune orangé rabattu tombant au savon	»	»	Mode rosé clair peu solide au savon	Mode clair résistant parfaitement au savon	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre	»	Jaune bois se dégradant vers l'olive solide au savon	»	Jaune s'avive au savon résiste au savonnage	»	Assez bonne résistance au savon	»	Noir parfaitement solide au savon bouillant	Mode jaune très solide au savon	Mode jaune rabattu très solide au savon	»	»	»
Etain	»	»	»	»	»	»	Chair clair résistance médiocre au savon	»	»	»	»	Jaune vif résiste faiblement au savon	Rose pâle résiste assez bien au savon
Fer	»	»	»	Olive véritable très solide au savon	Mode solide au savon	Bistre résiste parfaitement au savon bouillant	»	Noir très solide au savon se dégradant un peu	Gris foncé presque noir très solide au savon	Noir pauvre très solide au savon	»	Olive très solide au savon	»
Manganèse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Mercure	»	Cachou vif se dégradant au savon	»	»	»	Mode clair très solide au savon bouillant	»	»	»	»	»	»	»
Nickel	Violet rouge très foncé résiste mal au savon	Jaune orangé rabattu résistant au savon	»	»	Mode rosé clair très solide au savon	Mode clair résistant parfaitement	»	»	»	»	»	»	»
Plomb	»	»	»	»	»	Bois, résiste peu au savon bouillant	»	Noir pauvre résistant bien au savon	Mode jaune très solide au savon	Mode jaune clair solide au savon	»	»	»
Zinc	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

(1) L'*antimoine* (à l'état de tannate antimonieux), fixe les colorants phénoliques comme les éléments triatomiques, toutefois les colorations obtenues ne sont solides ni au savon ni aux acides (Ch. Gassmann), observations inédites.

Tableau indiquant l'action des différents mordants sur les matières colorantes (*suite*)

Colorants	Lima	Curcuma	Acide picrique	Jaune d'Aniline	Jaune Naphtol S	Jaune Soleil	Jaune Mikado	Turtrarine	Jaune Solide	Soudan G	Ponceau 4GB	Orangé III	Jaune de Résorcine	Jaune MG
Antimoine[1]	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cadmium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Orangé jaune tombant au savon
Cérium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Jaune orangé résiste modérément au savon
Glucinium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Chair vif ne résistant pas au savon	»	Jaune orangé vif ne résiste pas au savon
Thorium	Cramoisi violacé résistant assez bien au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Jaune orangé foncé tombant au savon
Uranium	Bois violacé terne assez solide au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Yttrium	Mode rougeâtre solide au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Jaune orangé foncé tombant au savon
Zirconium	Cramoisi violacé foncé se détériore peu au savon	»	Jaune clair ne résiste pas au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Jaune orangé foncé tombe au savon
Aluminium	Cramoisi rabattu se dégrade au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Bismuth	Mode rougeâtre violacé bonne solidité au savon	»	»	Orangé clair tombant au savon	»	»	»	»	»	»	Orangé clair tombe au savon	Orangé vif tombe au savon	»	Jaune orangé foncé tombe au savon

Chrome	Mode violacé solide au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cobalt	»	»	»	Jaune très clair se dégrade au savon	Jaune très clair se dégrade au savon	»	»	»	Jaune olive se dégrade au savon	»	Cachou très clair tombant au savon	Cachou tombant au savon	»	Jaune orangé rabattu ; dégrade, tombe au savon
Cuivre	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Etain	Rose vif résistance médiocre au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Manganèse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Mercure	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Nickel	»	»	»	Jaune clair se dégrade au savon	Jaune très clair se dégrade au savon	Orangé solide perdant sa vivacité au savon	Orangé résistant perd sa vivacité au savon	»	Jaune olive se dégrade au savon	»	Cachou clair tombant au savon	Cachou tombant au savon	»	Jaune orangé rabattu se dégrade au savon
Plomb	Mode violet rougeâtre bien résistant au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Zinc	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

(1) L'*antimoine* (à l'état de tannate antimonieux), fixe les colorants phénoliques comme les éléments triatomiques, toutefois les colorations obtenues ne sont solides ni au savon ni aux acides (Ch. Gassmann), observations inédites.

Tableau indiquant l'action des différents mordants sur les matières colorantes (*suite*)

Colorants	Tuchroth	Chrysophénine	Violet Diamine	Bleu Diamine	Jaune Diamine	Dinitroso résorcine	Nitroso-naphtol	Vert Naphtol B	Nitro Alizarine	Auramine	Vert malachite	Violet au chrome	Eosine	Carmin d'Indigo
Antimoine[1]	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cadmium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cérium	»	»	»	»	»	Jaune olive résistant mal au savon	»	»	»	»	»	Violet rouge rabattu solidité médiocre au savon	»	»
Glucinium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Rose foncé bien résistant au savon	»	»
Thorium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Ne teint pas le thorium
Uranium	»	»	»	»	»	Jaune orangé très vif se ternit un peu au savon bouillant	»	»	»	»	Vert vif résistance faible au savon bouillant	»	»	»
Yttrium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Zirconium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Gris résiste parfaitement au savon bouillant
Aluminium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Bismuth	Rose foncé tombant au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

Chrome	»	»	»	»	»	Cachou se dégrade au savon bouillant	»	»	»	»	»	Teinture faible très solide au savon	»	Gris vert se dégrade au savon
Cobalt	Puce rougeâtre assez clair se dégrade au savon	»	»	Bleu indigo grisâtre tombe au savon	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre	Bois foncé tombe au savon	»	»	»	»	Bois foncé orangé résiste assez bien au savon	»	»	»	»	»	Violet rouge foncé se dégrade au savon	»	»
Etain	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Manganèse	»	»	»	»	»	Bistre sans résistance au savon	»	»	»	»	»	»	»	»
Mercure	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Nickel	Puce rougeâtre se dégrade au savon	»	Fonce la nuance et accroît la résistance au savon	Bleu indigo grisâtre résistant au savon	»	Bois jaune assez vif se dégrade au savon	»	»	»	»	Bleu vert vif peu résistant au savon	Rose rabattu solide au savon	Rose foncé se dégrade au savon	»
Plomb	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Zinc	Rose foncé tombant au savon	»	»	»	»	»	Jaune foncé un peu rabattu ne résiste pas au savon	»	»	»	»	»	»	»

(1) L'*antimoine* (à l'état de tannate antimonieux), fixe les colorants phénoliques comme les éléments triatomiques, toutefois les colorations obtenues ne sont solides ni au savon ni aux acides (Ch. Gassmann, observations inédites.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE. — ÉLECTROCHIMIE

Manufacture et emplois des persulfates dans l'industrie.

Par **M. Hugh Marshall**.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1897).

L'anhydride de l'acide persulfurique fut découvert par M. Berthelot en 1878 en soumettant un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs à l'action de la décharge obscure dans un appareil à ozone. C'est un liquide huileux se solidifiant à basse température en une masse cristalline blanche. Il peut être sublimé à une température modérée; mais, conservé pendant quelques jours, il se décompose spontanément en donnant de l'anhydride sulfurique et de l'oxygène. L'anhydride se dissout dans l'eau, et la solution qui est acide se décompose assez rapidement avec dégagement d'oxygène et formation d'acide sulfurique ; il se dissout également dans l'acide sulfurique, et cette solution est plus stable. La composition de l'anhydride est représentée par S^2O^7.

M. Berthelot montra également que le liquide oxydant qui se forme autour de l'anode pendant l'électrolyse de l'acide sulfurique contient une substance autre que l'eau oxygénée que l'on avait regardée comme étant la seule cause de l'action oxydante : les propriétés de l'acide sulfurique électrolysé étant identiques à celles de la solution d'anhydride persulfurique dans l'acide persulfurique, M. Berthelot admit que, pendant l'électrolyse, il s'était formé un hydrate de l'anhydride persulfurique : l'acide persulfurique. M. Berthelot étudia également les conditions qui influent sur la formation de l'acide persulfurique par électrolyse, et spécialement l'influence de la concentration de l'acide sulfurique. Il ne prépara pas les sels de l'acide. On a même supposé pendant longtemps que ces sels ne pouvaient pas exister, l'acide persulfurique étant classé avec le peroxyde d'hydrogène parmi les corps indifférents. Cette idée fut émise par Mendeleef en se basant sur la loi périodique qui n'admettait pas d'oxyde du soufre après SO^3 capable de former des sels. Cependant M. Berthelot montra que les persulfates existent certainement en solution.

En 1891, l'auteur, qui, à cette époque, étudiait l'oxydation électrolytique des sels de cobalt, obtint une petite quantité d'un sel de potassium auquel l'analyse attribuait la formule empirique KSO^4 et qui, par conséquent, était le sel de potassium de l'acide persulfurique de Berthelot ; toutes les propriétés correspondaient du reste aux sels de l'acide persulfurique. Des essais furent entrepris pour arriver à en obtenir davantage par simple électrolyse d'une solution de sulfate acide de potassium dans un appareil décrit dans le *Chem. Soc. Journal*, 1891, p. 771. Cet appareil consiste en un vase en platine de 200 centimètres cubes de capacité, refroidi extérieurement par un courant d'eau froide, et dans lequel se trouvait placé un vase poreux contenant de l'acide sulfurique dilué. Dans ce dernier vase, on faisait plonger une spirale de platine assez épaisse qui constituait la cathode. Le vase de platine contenait une solution saturée de sulfate de potassium dans de l'acide sulfurique dilué, et servait lui-même d'anode. Le courant employé provenait d'accumulateurs, et son intensité moyenne était d'environ 3 ampères. L'expérience étant en marche on voyait, déjà après un ou deux jours, une séparation de persulfate solide, et cette séparation s'accélérait ensuite ; lorsqu'il s'en était déposé une quantité suffisante, il était recueilli, filtré et séché sur des plaques poreuses. Les eaux-mères étaient diluées, puis saturées de sulfate, et soumises de nouveau à l'électrolyse. Le persulfate ainsi obtenu peut être purifié par dissolution dans l'eau bouillante, filtration rapide et refroidissement de la solution filtrée ; il se produit une décomposition partielle, mais la perte n'est pas bien conséquente. L'auteur trouva ensuite que l'on peut obtenir de la même façon le persulfate d'ammonium en remplaçant le sulfate de potassium par le sulfate d'ammonium. Le persulfate se sépare de la même façon à l'anode, et peut être traité d'une manière analogue ; mais, dans ce cas, la perte par purification est plus grande, ce sel étant très soluble dans l'eau. L'eau à 0°C. dissout 1,8 °/₀ de persulfate de potassium, et 58 °/₀ de persulfate d'ammonium, de sorte que si l'on ajoute une solution concentrée d'un sel de potassium, comme l'acétate par exemple, il se forme un abondant précipité de persulfate de potassium.

L'électrolyse de sulfates d'autres métaux ne donna pas de dépôt de persulfate. Cependant, ces persulfates furent obtenus par voie indirecte en prenant comme point de départ le persulfate d'ammonium ; aussi ce dernier fut-il préparé en plus grande quantité dans un appareil de plus grandes dimensions.

La construction de cet appareil fut quelque peu modifiée. Berthelot avait déjà antérieurement signalé l'utilité d'avoir une anode de petite surface (un fil de platine contourné en spirale) pour éviter la décomposition de l'acide persulfurique au contact du platine. Ce fait fut pleinement vérifié, car, en employant un vase de plus grandes dimensions, et en opérant comme il a été indiqué plus haut, aucun dépôt de persulfate ne se produisit même après plusieurs jours et avec un courant de 5 ampères.

En conséquence, l'appareil fut modifié ainsi qu'il suit : un vase assez large contenant une solution saturée de sulfate d'ammonium dans l'acide sulfurique étendu était plongé dans un récipient rempli d'eau froide ; dans le premier vase se trouvait suspendu un vase poreux contenant de l'acide sulfurique dilué ; une feuille de platine mince plongeait dans l'acide sulfurique et servait de cathode ; quant à l'anode elle était formée d'un long tube de platine assez étroit dans lequel circulait de l'eau froide.

Cet appareil donne d'assez bons rendements avec un courant de 3 à 5 ampères, principalement lorsque l'anode est de petites dimensions, ce qui est réalisé facilement en ne plongeant le tube qui forme l'anode que très peu dans le liquide. Lorsqu'une quantité suffisante de sel s'est déposée, les eaux-mères sont versées dans un autre appareil similaire où l'opération est continuée ; le séchage du sel présente quelques difficultés, mais le moyen qui réussit le mieux consiste à placer un vase poreux dans la masse cristalline et à aspirer l'air contenu dans ce vase. Les eaux-mères sont séparées en même temps, et l'on obtient le persulfate à l'état d'une masse solide, dure, qui peut être recristallisée dans l'eau si on le désire. Par ce procédé, plusieurs kilogrammes de persulfate d'ammonium furent préparés sans aucune difficulté.

L'impossibilité de préparer des persulfates en employant une anode de large surface conduisit l'auteur à envisager leur formation sous un autre point de vue. La formule qui fut d'abord adoptée était MSO^4 ; elle était basée sur la détermination des conductibilités électriques des solutions du sel de potassium, ces nombres correspondant avec ceux trouvés par Ostwald pour le perchlorate de potassium.

En supposant cette formule correcte, on pourrait admettre que l'acide persulfurique se forme simplement par la mise en liberté des ions HSO^4, lesquels ions (et non pas SO^4) forment la majorité des anions dans les solutions d'acide sulfurique ou de sulfate acide employés. Dans ce cas, il serait difficile de voir pourquoi le rendement diminue si considérablement quand la surface de l'anode augmente. Mais, si la vraie formule des persulfates était $M^2S^2O^8$, l'acide persulfurique serait formé par deux ions HSO^4 se combinant ensemble, et les chances de combinaison seraient d'autant plus grandes que les ions seraient plus rapprochés au moment de leur mise en liberté, c'est-à-dire que la densité du courant serait plus grande. Pour avoir une grande densité avec une anode à large surface, il faut un courant d'une grande intensité ; mais, avec un courant d'intensité plus faible, le même résultat est obtenu en diminuant la surface de l'anode. Pour trancher la question définitivement, les poids moléculaires de plusieurs persulfates furent déterminés par la méthode cryoscopique ; ils indiquèrent tous une formule double, résultat déjà trouvé par d'autres expérimentateurs L'on fit aussi l'expérience suivante : une solution de persulfate de baryum fut électrolysée dans un tube en U avec des électrodes en platine. L'on constata qu'il se forme rapidement du sulfate de baryte autour de la cathode, mais qu'il ne s'en forme pas autour de l'anode. Si cependant les ions étaient constitués par SO^4, on pourrait s'attendre à ce qu'ils donnent au moins un peu d'acide sulfurique en agissant sur l'eau, tandis qu'en réalité on n'obtient que de l'acide persulfurique et de l'oxygène ; de sorte que cette expérience, elle aussi, est plutôt en faveur de la formule double. Mais tous les doutes furent levés. lorsque de nouvelles mesures montrèrent que les premiers nombres d'Ostwald pour les conductibilités du perchlorate de potassium étaient inexacts.

Nous pouvons, d'après cela, considérer la formation des persulfates par électrolyse des sulfates comme étant analogue à la formation des tétrathionates par l'action de l'iode sur les hyposulfites. L'analogie entre les persulfates et les tétrathionates ressort bien des deux formules correspondantes $(MSO^3)^2O^2$ et $(MSO^3)^2S^2$ et l'expression persulfate est plutôt mal choisie, vu qu'il n'existe pas de relations étroites entre les persulfates et les perchlorates ou les permanganates.

D'après tout ce qui précède, l'on voit que pour obtenir de bons rendements en persulfate, il faut : 1° que la solution à l'anode contienne la plus grande quantité possible d'ions HSO^4 ; 2° que la densité du courant soit très grande ; 3° que la température soit basse. Pour que la première condition soit remplie, il faut que la plus grande partie du courant soit employée à séparer les ions HSO^4 nécessaires à la formation du persulfate ; elle implique aussi la séparation aussi rapide que possible du persulfate déjà formé à l'anode.

On a déjà vu qu'une grande densité du courant (condition 2) a pour but de faire combiner les ions HSO^4 entre eux, et les empêcher ainsi de produire d'autres réactions. Quant à la troisième condition, elle est nécessaire, puisque le liquide acide contenant le persulfate se décompose sous l'action de la chaleur.

Les conditions relatives à l'électrolyse de l'acide sulfurique avaient déjà été soigneusement étudiées par Richarz en 1885 (*Ann. Phys. u. Chem.* XXIV, 1885). Un fait également découvert par Richarz, c'est que lorsqu'une anode a été en usage pendant un temps relativement assez court, le rendement en persulfate diminue spontanément, mais il reprend sa valeur primitive lorsque l'anode a été chauffée au rouge. Les conditions qui influent sur la formation des persulfates ont été très complètement étudiées récemment par MM. Elbs et Schönherr (*Zeitschrift für Elektrochemie* 1895-1896) qui n'avaient pas connaissance des travaux de Richarz ; leurs résultats seront

exposés plus loin. L'auteur essaya de préparer d'autres persulfates par électrolyse des sulfates en solution dans l'acide sulfurique dilué. Les expériences portèrent sur les sels de sodium, lithium, magnésium, zinc, mais sans succès. De même, les tentatives faites en vue de les obtenir cristallisés par double décomposition en passant par le sel de baryte restèrent également sans résultat. De petites quantités du sel de sodium relativement pur furent obtenues par l'action de la soude caustique pure sur une solution concentrée de sel d'ammonium pur, et évaporation dans le vide. On obtint ainsi des croûtes cristallines souillées par du sulfate. Les sels de baryum, strontium, calcium sont assez aisément obtenus purs, par l'action de leurs hydroxydes purs sur une solution concentrée de persulfate d'ammonium, et évaporation dans le vide de la solution filtrée. Ils sont tous très solubles dans l'eau, surtout le sel de calcium, et cristallisent avec 4 molécules d'eau. Ils sont aussi solubles dans l'alcool absolu, et les solutions des sels de strontium et baryum laissent déposer un monohydrate insoluble ; le sel de calcium ne donne pas cette réaction, et, par addition d'éther, il se reprécipite intact avec ses 4 molécules d'eau.

Influence de la concentration de l'acide

Densité du courant = 100 ampères par décimètre carré. Température 5° — 6°. L'effet maximum fut obtenu avec de l'acide de densité 1.45.

Rendement pour la 1re heure 69,5 % de a quantité théorique
» » 2me » 40,5 % » »

La diminution du rendement dans la deuxième heure est due probablement à l'électrolyse de l'acide persulfurique déjà formé.

Influence de la densité de courant a l'anode

Densité de courant par décimètre carré	Rendement
4 ampères	0,7 % de la théorie
28 »	53,5 » »
500 »	67,5 » »

Influence de la température

Densité de l'acide 1,38	Durée de l'expérience = 60 minutes
Température — 2°C	Rendement 64 % de la théorie
» 27°C	» 33 % » »
» 60°C	» 0,9 % » »

Influence des autres substances dissoutes

Un grand nombre d'expériences furent faites, dans lesquelles on opérait l'électrolyse en présence d'autres sulfates. Dans beaucoup de cas, comme par exemple pour le zinc et le magnésium, il n'y eut pas d'action notable, tandis que, dans d'autres, le rendement en persulfate fut sensiblement augmenté. Les sulfates qui donnèrent les meilleurs résultats sont ceux de nickel, potassium, ammonium et aluminium, surtout ce dernier. Par contre, le sulfate de soude n'a pratiquement pas d'influence.

De plus, une très petite quantité d'acide chlorhydrique ajoutée à l'acide sulfurique (0 gr.03 dans 50 centimètres cubes) détermina une augmentation remarquable dans le rendement. Par exemple, dans un cas, le rendement monta de 43,9 % à 69 % et dans un autre de 10 % à 57,3 %.

Il est possible, d'après cela, que le résultat obtenu dans le cas du sulfate d'alumine soit dû à la présence d'une trace de chlorure.

Influence de la condition de la surface de l'anode

Une anode ordinaire en platine doit être fréquemment retirée, puis chauffée au rouge, et sa surface doit être aussi brillante que possible. Une électrode platinée donne de fort mauvais résultats, mais devient également plus efficace après avoir été chauffée au rouge, la surface prenant un lustre métallique. Il vaut mieux placer l'anode horizontalement que verticalement, car les courants causés par le dégagement de gaz enlèvent plus rapidement l'acide persulfurique nouvellement formé dans le voisinage de l'anode, ce qui a aussi son importance.

Finalement, les auteurs concluent de leurs différentes expériences que le persulfate d'ammonium est le plus facile et le meilleur marché à préparer, en employant un courant de grande densité, une solution concentrée de sulfate, avec ou sans acide sulfurique, et en ajoutant de temps en temps du carbonate d'ammonium pour refournir le sulfate nécessaire. Pour fabriquer du persulfate de potassium, il vaut mieux opérer par double décomposition en partant du sel d'ammonium.

Récemment, la préparation des persulfates semble avoir subi un perfectionnement qui pourra peut-être avoir une importance considérable. Löwenherz a fait breveter en Allemagne un procédé pour préparer le persulfate de sodium par l'action de soude caustique sur le sel d'ammonium; puis, quelque temps après, il prit un nouveau brevet d'après lequel il prépare ce sel directement par électrolyse, en employant un courant de grande densité, refroidissant bien le liquide, et y ajoutant de temps en temps de la soude caustique. L'appareil qu'il emploie consiste en un vase poreux

placé dans un récipient d'une capacité environ trois fois plus grande. Ce récipient est fait en métal (probablement en plomb) et contient un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique; il constitue lui-même la cathode. Le vase poreux contient une solution saturée de bisulfate de soude dans laquelle plonge l'anode en fil ou en ruban mince de platine. Le liquide est refroidi par un serpentin dans lequel circule de l'eau froide, et le récipient extérieur plonge lui-même dans l'eau froide. Le courant a une intensité d'environ 3 ampères par centimètre carré d'anode, la différence de potentiel étant 15 volts ; mais ces nombres peuvent être considérablement augmentés.

Pendant l'électrolyse, on ajoute de temps en temps au liquide anodique du carbonate de soude, soit solide, soit fondu dans son eau de cristallisation ; après quelque temps, le persulfate de sodium solide se dépose au fond du vase. Lorsque le dépôt est assez considérable, on enlève le vase, et le liquide est décanté dans un autre vase dans lequel l'électrolyse est continuée. En admettant que ce procédé soit économique en ce qui concerne le courant, le persulfate de sodium est appelé à détrôner le persulfate d'ammonium, puisque la matière première d'où l'on part est meilleur marché dans le cas du premier ; de plus, le sel de sodium serait d'un usage plus commode parce que, premièrement, il est bien plus soluble, et secondement, parce qu'il pourrait être d'un emploi plus général si l'on désirait opérer une réaction en solution alcaline, par exemple.

On semble supposer généralement que les persulfates sont des sels très instables qui ne peuvent pas se conserver longtemps. Cependant, si cela est vrai pour les solutions ou pour les sels qui renferment de l'eau de cristallisation, on ne peut pas en dire autant de ceux que l'on peut obtenir purs et secs. Le meilleur exemple à citer est celui du persulfate de potassium que sa faible solubilité permet d'obtenir facilement pur. Il n'est pas altéré à la température ordinaire; des échantillons préparés il y cinq à six ans, recristallisés et soigneusement séchés, présentent encore des faces cristallines bien brillantes et sont presque exempts de sulfate. Le sel d'ammonium, qui est plus difficile à obtenir pur, ne se conserve pas si longtemps. Cependant, un échantillon préparé il y a cinq ans et demi, cristallisé une fois dans l'eau, et traité par l'ammoniac gazeux et sec, contient encore 97 °/₀ de persulfate. En présence de l'eau, la décomposition des persulfates est bien plus rapide.

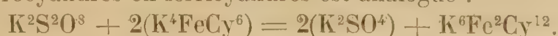
La propriété la plus remarquable des persulfates est leur puissant pouvoir oxydant, en solution acide, neutre ou alcaline. Dans beaucoup de cas, cependant, l'action n'est probablement pas une oxydation directe, la molécule de persulfate $(MSO^4)^2$ s'emparant de deux atomes d'un autre métal pour former du sulfate. Une telle action correspondrait plutôt à l'action directe du brome ou de l'iode. On peut expliquer ainsi beaucoup de réactions.

Dans la réaction des persulfates sur les chlorures, bromures, iodures, il se produit du sulfate et l'halogène est mis en liberté (la plupart de ces réactions s'opèrent lentement à la température ordinaire, mais sont plus rapides en chauffant) :



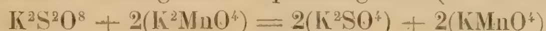
$$K^2S^2O^8 + 2KI = 2K^2SO^4 + 2I$$

La conversion des ferrocyanures en ferricyanures est analogue :



$$K^2S^2O^8 + 2(K^4FeCy^6) = 2(K^2SO^4) + K^6Fe^2Cy^{12}.$$

De même la transformation du manganate en permanganate (en solution alcaline) :



$$K^2S^2O^8 + 2(K^2MnO^4) = 2(K^2SO^4) + 2(KMnO^4)$$

Une réaction intéressante est celle du persulfate de potasse avec une solution d'hyposulfite. Elle est analogue à celle de l'iode sur l'hyposulfite : il se forme du tétrathionate :



$$K^2S^2O^8 + 2(K^2S^2O^3) = 2(K^2SO^4) + K^2S^4O^6.$$

Cette réaction offre une méthode simple de préparation des tétrathionates en partant du persulfate correspondant et de l'hyposulfite de baryum. Dans ce cas, il se forme du sulfate de baryte insoluble et le tétrathionate reste en solution :



$$(AzH^4)^2S^2O^8 + 2(BaSO^4) + (AzH^4)^2S^4O^6$$

Cette réaction dégage beaucoup de chaleur ; on s'en rend aisément compte en mélangeant des solutions concentrées de persulfate d'ammonium et d'hyposulfite de soude. Les persulfates convertissent les sels ferreux en sels ferriques. Ainsi, le persulfate d'ammonium avec le sulfate de protoxyde de fer, en présence de l'eau, donne une solution brune dans laquelle il se dépose de l'alun de fer et d'ammoniaque cristallisé :



$$2(FeSO^4) + (AzH^4)^2S^2O^8 = Fe^2(SO^4)^2 + (AzH^4)^2SO^4$$

C'est cette réaction qui sert à l'analyse quantitative des persulfates à l'aide d'une solution titrée de permanganate. Il est également intéressant de considérer l'action des solutions de persulfate sur les métaux eux-mêmes. Beaucoup s'y dissolvent plus ou moins rapidement. On a là le cas d'un métal se dissolvant dans la solution d'un sel normal pour produire un autre sel normal. Le zinc, l'aluminium, le cadmium, le magnésium se dissolvent sans autre phénomène notable :



$$K^2S^2O^8 + Zn = K^2SO^4 + ZnSO^4,$$

Le cobalt, s'y dissout également en formant une solution rose et en laissant un léger dépôt.

Le nickel, en feuilles ou en fils n'est presque pas attaqué ; mais un dépôt électrolytique du métal se dissout plus rapidement.

Le fer métallique se dissout également très facilement dans les solutions de persulfates. Avec une solution faiblement acide et concentrée de persulfate d'ammonium, la réaction est même violente. Si le fer est carburé, le carbone reste insoluble. Le fer est attaqué, même si la solution contient de l'ammoniaque libre. Dans ce cas, il se forme du peroxyde de fer hydraté, et, comme il est probable que dans ces conditions il ne se forme pas de composés carburés cette réaction pourrait servir à doser le carbone total dans le fer. Des recherches sont poursuivies dans ce but.

En ce qui concerne les usages industriels des persulfates, il est difficile de dire si réellement ils sont appliqués dans les différents cas pour lesquels on a suggéré leur emploi. C'est ainsi qu'on a proposé de les utiliser dans le blanchiment, et même en médecine comme désinfectants.

Les sels de potassium et ammonium sont fabriqués depuis plusieurs années par le Dr A. Curchod à Nyons (Suisse), et ont été soumis à de nombreux essais en teinture, blanchiment, dans la fabrication de colorants, etc. Il y a quelque temps, le persulfate de potassium fut proposé en photographie sous le nom de *anthion* comme éliminateur de l'hyposulfite. Son principal avantage consiste à détruire complètement l'hyposulfite sans attaquer l'image ; mais le tétrathionate qui en résulte est sans doute tout aussi difficile à enlever par lavage, et s'il en reste sur la plaque ou le papier, il doit être au moins aussi préjudiciable que l'hyposulfite.

Il est évident que l'emploi plus ou moins grand des persulfates dépendra du prix auquel on peut se les procurer industriellement. Actuellement, le prix est d'environ 10 francs le kilogramme pour de petites quantités ; il y a un ou deux ans il était double. La richesse du sel de potassium commercial est d'environ 99 % de persulfate, tandis que celle du sel d'ammonium est bien moindre.

Quoiqu'il en soit, même dans le cas où les persulfates ne seraient pas destinés à être employés industriellement, ils sont souvent utiles dans le laboratoire, où ils peuvent être employés à la place de brome, d'iode, d'eau oxygénée, etc. De plus, ils peuvent, ainsi qu'on l'a vu, se conserver pendant fort longtemps.

L'acide persulfurique et ses sels.

Par M. Elbs.

(*Zeitschrift für angewandte chemie*, 1897, p. 195.)

Il est à peine nécessaire de rappeler que l'acide persulfurique a été obtenu pour la première fois en 1881 par Berthelot en électrolysant l'acide sulfurique ordinaire. Les propriétés de cet acide ont été étudiées d'un peu plus près en 1888, par Richarz, et en 1891 par Marshall qui a décrit quelques-uns des sels de cet acide.

Depuis 1893, les travaux sur l'acide persulfurique se sont considérablement multipliés, et il m'a paru intéressant d'en donner une revue d'ensemble.

L'acide sulfurique aqueux est un conducteur de l'électricité, et même un conducteur de la seconde classe, puisque, tout en se laissant traverser par le courant, il se décompose lui-même en donnant aux deux électrodes des produits distincts. Sa dissociation électrolytique fournit théoriquement de l'hydrogène et un reste acide. Mais, comme l'acide sulfurique, en qualité d'acide bibasique, renferme dans sa molécule deux atomes d'hydrogène, la dissociation peut s'effectuer de deux manières différentes :

1° *D'une façon complète.* — Chaque molécule H^2SO^4 fournit deux ions $(\overset{+}{H})$ et un ion bivalent $(\overline{SO^4})$, d'après l'équation :



$$H^2SO^4 = 2\,(\overset{+}{H}) + (\overline{SO})^4$$

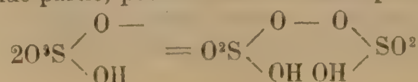
C'est ainsi que se comportent les dissolutions très étendues d'acide sulfurique. Mais, en fait, elles fournissent toujours par électrolyse du gaz tournant $H^2 + O$. En effet, le reste $(\overline{SO^4})$ se porte à l'électrode positive, et réagit sur l'eau d'après l'équation :



$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O$$

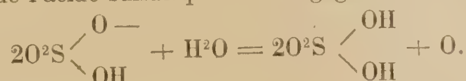
tandis qu'à l'électrode négative on obtient les deux atomes d'hydrogène correspondants. En définitive, l'acide sulfurique reste donc toujours à l'état d'acide sulfurique, et c'est l'eau seule qui est dissociée en ses éléments H^2 et O.

2° *D'une façon incomplète.* — L'acide sulfurique plus concentré ($d = 1,4$) fournit, par électrolyse, des ions $(\overline{H})$ et $(\overline{HSO^4})$. Les ions (HSO^4) se portent à l'électrode positive et se combinent mutuellement, du moins en grande partie, pour former de l'acide persulfurique



$$2O^2S\begin{matrix}\diagup O - \\ \diagdown OH\end{matrix} = O^2S\begin{matrix}\diagup O - O \diagdown \\ \diagdown OH\ \ OH \diagup\end{matrix}SO^2$$

Comme réaction secondaire, ces mêmes ions peuvent réagir en petite quantité sur l'eau de l'électrolyte pour reformer de l'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène libre.

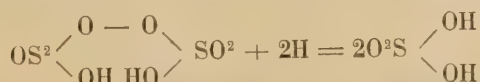


$$2O^2S\begin{matrix} \diagup O - \\ \diagdown OH \end{matrix} + H^2O = 2O^2S\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + O.$$

A l'électrode négative il se dégage encore deux atomes d'hydrogène.

D'après ces réactions, les solutions diluées d'acide sulfurique (de densité inférieure à 1,2) ne fourniront pas trace d'acide persulfurique, tandis que les solutions moyennement concentrées (de densité comprise entre 1,3 et 1,5) dont les ions sont représentés par $(\overset{+}{H})$ et $(\overset{-}{HSO^4})$ donneront presque uniquement de l'acide persulfurique. Et, en fait, dans ce dernier cas, le rendement peut atteindre jusqu'à 70 % de la théorie. Pour des concentrations supérieures, le rendement diminuera, d'abord parce que l'acide sulfurique concentré peut décomposer partiellement l'acide persulfurique, et ensuite parce qu'il constitue un mauvais conducteur de l'électricité.

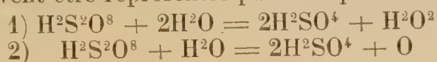
Au contact de l'électrode négative, l'acide persulfurique sera décomposé par l'hydrogène qui s'y dégage :



$$OS^2\begin{matrix} \diagup O - O \diagdown \\ \diagdown OH \quad HO \diagup \end{matrix} SO^2 + 2H = 2O^2S\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Il faudra donc, pour obtenir de bons rendements, séparer le liquide de l'anode de celui de la cathode au moyen d'une cloison poreuse.

L'acide persulfurique libre est assez instable en solution aqueuse. Suivant les circonstances, il se décompose en acide sulfurique et eau oxygénée, ou en acide sulfurique et oxygène. Ces deux modes de décomposition peuvent être représentés par les équations :



$$1)\ H^2S^2O^8 + 2H^2O = 2H^2SO^4 + H^2O^2$$
$$2)\ H^2S^2O^8 + H^2O = 2H^2SO^4 + O$$

A chaud, la décomposition a lieu presque uniquement suivant la seconde équation.

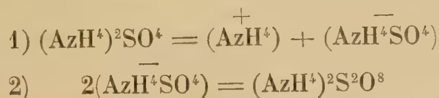
Les principales réactions de l'acide persulfurique sont les suivantes :

1° Dégagement d'oxygène sous l'action de la chaleur.

2° Décoloration de l'indigo.

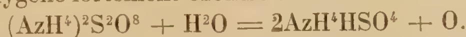
3° Décomposition de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium avec production de chlore. Réaction analogue avec le bromure et l'iodure de potassium.

Parmi les sels de l'acide persulfurique, le plus connu est le persulfate d'ammoniaque que l'on peut préparer par électrolyse d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Les réactions sont les suivantes :



$$1)\ (AzH^4)^2SO^4 = (\overset{+}{AzH^4}) + (\overset{-}{AzH^4SO^4})$$
$$2)\ 2(\overset{-}{AzH^4SO^4}) = (AzH^4)^2S^2O^8$$

Le persulfate d'ammoniaque se présente en cristaux blancs. Il est stable à l'état sec, et même à la température de 100° C. Par contre, l'humidité le décompose, même à la température ordinaire, avec production d'oxygène fortement ozonisé :



$$(AzH^4)^2S^2O^8 + H^2O = 2AzH^4HSO^4 + O.$$

Deux parties d'eau froide dissolvent une partie de persulfate d'ammoniaque.

Le persulfate d'ammoniaque donne les mêmes réactions que l'acide persulfurique. Il en donne quelques autres qui sont les suivantes :

1° Chauffé avec une solution de sulfate d'aniline, il donne du noir d'aniline.

2° Une solution de fuchsine additionnée d'acétate de soude est décolorée par le persulfate d'ammoniaque.

3° Avec une solution de sulfate manganeux, le persulfate d'ammoniaque donne un précipité de bioxyde de manganèse. La réaction est exprimée par l'équation :



$$MnSO^4 + (AzH^4)^2S^2O^8 + 2H^2O = MnO^2 + H^2SO^4 + 2AzH^4HSO^4$$

4° Avec une solution de carbonate de potasse, le persulfate d'ammoniaque donne un précipité cristallin, très dense, de persulfate de potasse. Aucun sel de l'acide persulfurique n'est insoluble. Le persulfate de potasse n'est que difficilement soluble ; mais tous les autres persulfates le sont très facilement.

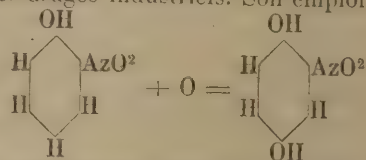
La faible solubilité du persulfate de potasse permet de préparer assez facilement ce sel par électrolyse d'une solution saturée et froide de sulfate de potasse dans l'acide sulfurique de densité 1,3. Dans ces conditions, et en employant au courant de 2 ampères environ, on obtient rapidement un dépôt cristallin formé de persulfate de potasse.

Les sulfates métalliques, traités dans les mêmes conditions, se comportent d'une manière très

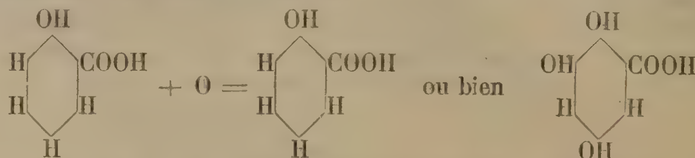
variable. Ceux qui fournissent les meilleurs rendements en persulfate sont ceux d'ammonium, de potassium et d'aluminium.

Seul, le persulfate d'ammoniaque semble jusqu'ici destiné à des usages industriels. Son emploi comme agent de blanchiment est encore à l'étude. Mais il est déjà utilisé pour introduire directement le groupe hydroxyle dans les noyaux benziniques.

Ainsi, l'ortho-nitrophénol en solution alcaline, traité par le persulfate d'ammoniaque, s'oxydera pour donner la nitrohydroquinone :



D'une façon analogue, l'acide salicylique sera transformé en acide hydroquinone carbonique ou en acide pyrocatéchine carbonique (Schering).



On peut, de la même façon, transformer l'oxyanthraquinone en alizarine, l'alizarine en purpurine, alizarine bordeaux, alizarine cyanine (Bayer et Cie).

Le persulfate d'ammoniaque est encore employé, concurremment avec le cyanure de potassium, pour l'extraction de l'or. La réaction ordinaire, en présence d'air atmosphérique, est la suivante :



$$4KCAz + 2Au + H^2O + O = 2KAu\,(CAz)^2 + 2KOH.$$

L'oxydation est beaucoup plus rapide lorsqu'on emploie le persulfate d'ammoniaque :



$$4KCAz + 2Au + (AzH^4)^2S^2O^8 = 2KAu\,(CAz)^2 + (AzH^4)^2SO^4 + K^2SO^4.$$

Il est très probable que les applications du persulfate d'ammoniaque deviendront de plus en plus nombreuses, d'autant plus que le prix de sa fabrication électrolytique est assez faible. Mais il ne faut pas oublier que, considéré comme agent d'oxydation, il est inférieur à bien d'autres produits d'un usage courant. Sa décomposition ne fournit qu'un atome d'oxygène libre, tandis que celle du bichromate de potasse, par exemple, en fournit trois.

Etude sur la formation de l'acide persulfurique.

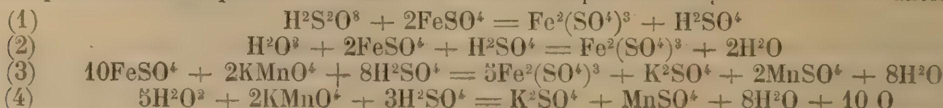
Par **MM. K. Elbs** et **O. Schönherr.**

(*Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*, vol. I, nos 13 et 15).

L'un de nous a déjà montré (1) par quel moyen on peut préparer d'une façon pratique les persulfates de potasse et d'ammoniaque. Depuis, nous avons entrepris une série de recherches en vue de déterminer les conditions qui permettent, par électrolyse de l'acide sulfurique, d'obtenir directement un rendement maximum en acide persulfurique. Mais, avant de décrire ces recherches, nous fournirons quelques données sur la méthode d'analyse adoptée, sur l'appareil qui nous a servi, et enfin sur la marche de nos opérations.

Pour titrer l'acide persulfurique, on verse 5 à 10 centimètres cubes de la solution qui le contient (solution électrolysée dans le cas actuel) dans 200 à 300 centimètres cubes d'eau distillée froide. On ajoute ensuite un excès d'une solution titrée de sulfate double de fer et d'ammoniaque (124 grammes par litre) et l'on titre par le permanganate de potasse (5 grammes par litre) l'excès de fer non oxydé par l'acide persulfurique, ou, ce qui revient au même, par l'eau oxygénée que renferme virtuellement l'acide persulfurique. Le titre de la solution de fer est vérifié avant chaque essai. A la vérité, il ne change jamais si l'on prend soin d'enfermer la solution dans des flacons de faible capacité et toujours pleins. Enfin, l'eau oxygénée qui peut exister à l'état libre dans l'acide persulfurique est titrée directement par le permanganate de potasse.

Les équations sur lesquelles est basée la méthode complète d'analyse sont les suivantes :



(1) $H^2S^2O^8 + 2FeSO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + H^2SO^4$

(2) $H^2O^2 + 2FeSO^4 + H^2SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + 2H^2O$

(3) $10FeSO^4 + 2KMnO^4 + 8H^2SO^4 = 5Fe^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O$

(4) $5H^2O^2 + 2KMnO^4 + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + MnSO^4 + 8H^2O + 10\ O$

L'appareil, dans sa forme la plus simple, se compose d'un bécherglas dans lequel on place un vase poreux de 100 centimètres cubes de capacité. La cathode est formée d'une feuille de plomb de 2 mm. 5 d'épaisseur et de 150 centimètres carrés de surface qui entoure le vase poreux. Dans quelques expériences, nous avons remplacé le cylindre de plomb par un cylindre en platine.

L'anode était toujours en platine ; elle était formée soit d'une lame, soit d'un fil enroulé en

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, XLVIII (1893).

spirale. Le bécherglas était constamment plongé dans la glace, de manière à maintenir le liquide du vase poreux à une température comprise entre 8 et 10°C. Pour abaisser encore cette température sans l'emploi de mélange réfrigérant, nous avons, pour quelques expériences, placé la cathode à l'intérieur du vase poreux. Cette cathode était alors formée d'un petit serpentin en plomb traversé par un courant d'eau froide. Quant à l'anode, elle était formée d'un fil de platine enroulé autour du vase poreux. En plongeant, comme précédemment, l'appareil dans la glace, la température de l'anode restait constamment comprise entre 5 et 6°C.

Les rendements indiqués au cours de cette étude sont calculés, d'après les résultats de l'analyse, sur la quantité de solution soumise à l'électrolyse. Théoriquement, 1 ampère-heure doit donner 3,63 gr. $H^2S^2O^8$. Le rapport de la quantité d'acide persulfurique indiquée par l'analyse à la quantité théorique donne le rendement. Ceci sous-entend évidemment que les quantités d'électricité mises en jeu sont exactement connues. Dans ce but, on a intercalé dans le circuit un ampèremètre donnant le dixième d'ampère, et sur lequel on peut lire aisément le quarantième d'ampère. L'intensité du courant est maintenue parfaitement constante pendant toute la durée de l'essai au moyen d'une résistance variable.

Comme source d'électricité, on a employé des accumulateurs. Dans presque toutes les expériences, la différence de potentiel aux bornes de la cuve électrolytique était de 6 volts. La durée totale de l'essai étant d'environ deux heures, la variation de volume du liquide de l'anode est parfaitement négligeable, en sorte que le calcul de l'analyse peut très bien être effectué sur le volume primitif de la solution.

Une solution d'acide sulfurique de densité 1,34 (300 grammes H^2SO^4 par litre) a été électrolysée pendant deux heures avec un courant de 2 ampères et une densité de courant de 100 ampères par décimètre carré d'anode ($D_a = 100$ A). On a employé 100 centimètres cubes de solution sulfurique dans le compartiment de la cathode et 75 centimètres cubes dans le compartiment de l'anode. Après deux heures d'électrolyse, le compartiment de l'anode renfermait 100 centimètres cubes d'acide sulfurique (380 grammes H^2SO^4 par litre) et celui de l'anode renfermait 74 centimètres cubes d'un liquide renfermant 514 grammes H^2SO^4 et 106 grammes $H^2S^2O^8$ par litre. En prolongeant l'électrolyse pendant sept heures, le volume du liquide de l'anode est passé de 60 à 57 centimètres cubes, ce qui représente une diminution d'environ 1 cent.cube pour deux heures.

Dans la plupart de nos expériences, nous avons opéré sur de faibles volumes de solution, de manière à réaliser une production notable d'acide persulfurique dans un temps assez court. Il est à peine besoin d'ajouter que les volumes doivent être choisis de telle sorte que les liquides se trouvent exactement au même niveau dans les deux compartiments.

Des expériences préliminaires, effectuées à une température et avec une densité de courant déterminées grossièrement, nous ont montré que l'électrolyse des solutions très diluées d'acide sulfurique (densité inférieure à 1,2) ne donne que de très petites quantités d'acide persulfurique. Pour une densité comprise entre 1,35 et 1,50, la formation d'acide persulfurique passe par un maximum, puis elle décroît pour les densités supérieures. Ces conditions avaient déjà été observées par Berthelot (1). L'intervalle 1,2 à 1,5 a été étudié d'une façon spéciale et les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

2 ampères ($Da = 100$ A)

Numéros	Acide sulfurique employé			Acide persulfurique		Rendements		
				Grammes par litre				
	Densité	H^2SO^4 en poids °/₀	H^2SO^4 grammes par litre	au bout d'une heure	au bout de 2 heures	1 heure	2 heures	Moyenne
1	1,220	30,0 °/₀	366	20,1	33,8	27,7 °/₀	17,9 °/₀	22,8 °/₀
2	1,250	34,3 »	430	37,8	76,6	28,6 »	26,4 »	27,5 »
3	1,295	40,0 »	518	61,0	122,0	46,2 »	42,0 »	44,1 »
4	1,345	45,5 »	590	72,4	153,0	54,9 »	55,3 »	55,1 »
5	1,395	50,5 »	704	82,2	154,0	62,3 »	49,4 »	55,8 »
6	1,450	55,6 »	806	91,8	165,4	60,8 »	40,5 »	55,0 »
7	1,500	60,0 »	900	48,3	»	60,0 »	»	»

Dans ces essais, l'intensité du courant était de 2 ampères. L'anode était formée d'un fil de platine de 2 centimètres carrés de surface totale. La densité du courant à l'anode était de 100 ampères par décimètre carré. La différence de potentiel aux bornes était d'environ 5 volts. Au bout d'une heure, on prélevait 5 centimètres cubes de la solution pour l'analyse, et l'électrolyse était poursuivie sur le reste du liquide.

(1) *Comptes-rendus*, XC, 269 et CXIV, 875.

Comme on le remarquera en examinant le tableau ci-joint, pendant la première heure la formation d'acide persulfurique a été d'autant plus grande que la solution sulfurique soumise à l'électrolyse était plus concentrée. Pour les faibles concentrations, l'acide sulfurique se décompose intégralement en ions (H) (H) (SO^4). Pour les concentrations moyennes, il y a une décomposition partielle en ions (H) (HSO^4). A mesure que la concentration augmente, la décomposition en ions (HSO^4) s'accentue, et ce sont ces ions (HSO^4) qui se combinent deux à deux pour donner de l'acide persulfurique.



$$HSO^4 + HSO^4 = H^2S^2O^8.$$

Ce processus est analogue à la formation de la molécule ordinaire de chlore Cl^2 par les ions (Cl) qui résultent de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. Mais, tandis que, dans ce cas, il se dégage toujours du chlore libre en raison de la faible affinité de ce gaz pour l'eau, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de l'acide sulfurique. Il faut, en effet, se placer dans des conditions tout à fait spéciales pour obtenir de l'acide persulfurique, car les restes SO^4, aussi bien que HSO^4, réagissent sur l'eau pour former de l'acide sulfurique H^2SO^4 avec dégagement d'oxygène. Il faut donc se placer dans des conditions telles que les ions (HSO^4) puissent réagir directement les uns sur les autres par simple perte de leur charge électrique et sans intervention d'une molécule d'eau. On réalise ces conditions en augmentant la densité de courant.

On pourrait maintenant supposer que la formation d'acide persulfurique doit atteindre son maximum avec la concentration maxima de l'acide sulfurique électrolysé. Or, il n'en est rien, puisque le rendement diminue déjà avec l'acide de densité 1,5. La raison en est que la conductibilité de l'acide sulfurique concentré est plus faible. L'acide persulfurique qui se forme absorbera donc une fraction plus considérable du courant, en sorte que le rendement sera diminué. D'autre part, les solutions très concentrées étant visqueuses, l'acide persulfurique formé diffuse avec difficulté et reste plus longtemps en contact avec l'anode. L'échauffement local de cette électrode déterminera toujours une décomposition partielle du produit de l'électrolyse.

Les résultat du tableau I nous permettent encore une observation : la formation d'acide persulfurique devient moins abondante dès que la solution commence à renfermer une forte proportion de ce même acide. Les rendements pendant la seconde heure sont, à l'exception d'un seul cas, plus faibles que pendant la première heure. On peut expliquer ce phénomène en admettant que l'acide persulfurique absorbe une partie de la conductibilité électrique du bain. Et, dans ces conditions, le rendement doit devenir d'autant moindre que la perte est évidemment double. Non seulement une partie du courant ne sera plus utilisée à la formation d'acide persulfurique, mais encore elle sera utilisée à la décomposition de l'acide déjà formé. Dans l'électrolyse de l'acide persulfurique, il se dégage notamment plus d'oxygène qu'il ne s'en dégagerait si les anions de cet acide réagissaient sur l'eau pour reformer de l'acide persulfurique.

D'après ces données, la formation de l'acide sulfurique par électrolyse serait, non pas un phénomène d'oxydation, mais bien une réaction des ions (HSO^4) les uns sur les autres. C'est, d'ailleurs, à cette hypothèse que s'était arrêté F. W. Küster.

Cette différence fondamentale est encore mise en lumière par un autre fait. Lorsqu'on veut réaliser une oxydation par l'électrolyse, il faut se placer dans des conditions telles que la densité de courant à l'anode soit faible, c'est-à-dire employer une anode de grande surface (1). Or, la formation d'acide persulfurique est d'autant plus abondante que la densité du courant est plus élevée. Elle devient pratiquement nulle avec les très faibles densités du courant.

On trouvera dans le tableau II quelques résultats d'expérience à ce sujet.

TABLEAU II

Densité de l'acide sulfurique	Densité de courant à l'anode	Différence de potentiel	Rendement	Augmentation de rendement pour un accroissement de densité de 24 ampères
1,34	28 A 100 »	» »	39,0 % 55,0 »	5 %
1,33	4 A 28 » 100 » 500 »	4,2 volts 4,9 » 5,0 » 5,8 »	0,7 % 55,3 » 61,2 » 67,5 »	54,6 % 2,0 » 1,0 »
1,5.	28 A 100 »	» »	57,0 % 60,0 »	1 %

(1) Oettel. — *Zeits. für Elektrochemie*, 1894, n° 3.

Dans chaque expérience, on avait employé 75 centimètres cubes d'acide sulfurique dans le compartiment de l'anode. La durée de l'essai était de cinquante minutes. La température variait de 8 à 10°C. L'intensité était de 2 ampères.

Pour les faibles densités de courant, le rendement en acide persulfurique est d'autant plus grand que l'acide sulfurique employé est à un plus haut degré de concentration.

A chaque concentration d'acide sulfurique correspond un rendement maximum dont on se rapproche à mesure que la densité de courant augmente. Avec les solution moyennement concentrées, ce rendement maximum est déjà atteint pour une densité de courant assez faible. Si l'on continue à augmenter cette densité de courant (voir tableau III) le rendement diminue pour les raisons que nous avons déjà indiquées.

TABLEAU III

Densité de l'acide sulfurique employé	Fraction de courant utilisée à la production d'acide persulfurique		
	$Da = 5$ A	$Da = 50$ A	$Da = 100$ A
1,15	»	»	7,0 %
1,20	»	4,4 %	20,9 »
1,25	»	29,3 »	43,5 »
1,30	1,8 %	47,2 »	51,6 »
1,35	3,9 »	60,5 »	71,3 »
1,40	23,0 »	67,7 »	75,7 »
1,45	32,9 »	73,1 »	78,4 »
1,50	52,0 »	74,3 »	71,8 »
1 55	59,0 »	66,7 »	65,3 »
1,60	60,1 »	63,8 »	50,8 »
1,65	55,8 »	52,0 »	»
1,70	40,0 »	»	»

Les résultats de ce tableau ont été obtenus en faisant usage de l'appareil déjà employé par F. Oettel dans des recherches analogues (1) et en analysant les gaz obtenus.

L'expérience était conduite de la façon suivante :

Dans un flacon d'environ 150 centimètres cubes de capacité on plaçait deux électrodes : l'une formée d'une lame de platine de 20 centimètres carrés de surface, et l'autre formée d'un fil de platine de 2 centimètres carrés de surface totale. Le flacon était muni, en outre, d'un tube pour l'introduction ou l'écoulement du liquide et d'un tube pour le dégagement du gaz. Les deux électrodes n'étaient séparées par aucun diaphragme. Enfin, pendant toute la durée de l'expérience, le flacon était maintenu dans de la glace. Avec une intensité de 1 ampère, la lame et le fil de platine étaient employés alternativement comme anode. La densité de courant de 100 ampères par décimètre carré ($D_a = 100$ A.) était obtenue en élevant l'intensité à 2 ampères. La densité de courant de 5 ampères par décimètre carré de surface d'anode ($D_a = 5$ A.) correspond donc à une densité de 50 ampères par décimètre carré de surface de cathode ($D_k = 50$ A.). De même :

$$D_a = 50 \text{ correspond à } D_k = 5$$
$$D_a = 100 \text{ correspond à } D_k = 10$$

En même temps que les gaz de la cuve électrolytique, on recueillait le gaz tournant fourni par un voltamètre intercalé dans le circuit. Le déficit en oxygène constaté dans les gaz de la cuve électrolytique est une mesure directe de la fraction de courant utilisée à la production d'acide persulfurique, et cette mesure est d'une exactitude bien suffisante dans ce genre de recherches.

La différence de potentiel aux bornes de la cuve variait de 3,4 à 5,3 volts.

Comme on le voit, les résultats de la dernière colonne du tableau III correspondent exactement aux rendements de la première heure indiqués dans le tableau I. La seule différence est que, dans le tableau III, les chiffres sont uniformément plus élevés. Ils représentent les rendements fournis, pendant les premières minutes, par l'électrolyse d'une grande quantité d'acide sulfurique, tandis que les chiffres du tableau I donnent les rendements moyens, pour une heure, obtenus par l'électrolyse d'une quantité beaucoup plus faible d'acide sulfurique.

Un cas tout particulièrement intéressant est celui de l'électrolyse d'un acide sulfurique de densité 1,65 avec une densité de courant de 100 ampères.

Tandis qu'avec une densité de courant de 50 ampères, l'électrolyse s'opère sous une différence de potentiel de 4,5 volts, en élevant cette différence de potentiel il ne passe plus de courant à travers la cuve, même si l'on porte la différence de potentiel à 12 volts.

La même particularité a été observée avec l'acide sulfurique de densité 1,7. Mais, dans ce cas, on n'observait déjà plus le passage du courant avec une densité de 50 ampères et sous une différence de potentiel de 12 volts.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Novembre 1896, p. 802.

Nous avons répété ces essais en opérant sur des acides de concentration différente. La cathode était formée d'une lame de platine de 7 centimètres carrés de surface, et l'anode d'un fil de platine de 0,4 centimètres carrés de surface totale. Avec l'acide sulfurique ordinaire, de densité 1,83, on n'a observé qu'un dégagement gazeux insignifiant à la surface des électrodes, même en opérant sous une différence de potentiel de 28 volts. L'ampère-mètre marquait zéro. En élevant la différence de potentiel à 30 volts, il s'est produit momentanément une décomposition très énergique, et l'intensité observée à cet instant était de 3 ampères. Mais ce phénomène ne se produit que lorsqu'on commence avec une différence de potentiel moindre (12 volts par exemple) et qu'on la porte graduellement jusqu'à 30 volts. Si l'on commence directement avec 35 volts, on n'observe rien.

Dans tous ces essais, la cuve était constamment maintenue dans la glace. En chauffant l'acide, le phénomène que nous venons de signaler est encore accentué. Si, pendant le chauffage, on maintient le circuit fermé, on observe le passage d'un courant d'autant plus intense et d'autant plus brusque que l'élévation de température est plus considérable. Un acide de densité 1,55 qui, avec une densité de courant de 100 ampères, s'électrolysait sous une différence de potentiel de 5,1 volts, ne s'électrolyse plus sous une différence de potentiel de 14 volts lorsqu'on emploie une anode de 0,4 centimètre carré de surface. Lorsqu'on chauffe ce même acide, en plongeant la cuve dans de l'eau à 40° C., et qu'en même temps on élève la différence de potentiel à 14 volts, on n'observe encore qu'un dégagement gazeux insignifiant, et l'aiguille de l'ampère-mètre reste au zéro. A 33° C., le dégagement gazeux devient abondant, et l'intensité s'élève subitement à 3 ampères.

Des observations analogues ont été faites avec les acides de densité 1,6 — 1,65 et 1,7. Dans ces trois cas, le brusque dégagement gazeux se produit respectivement aux températures de 37°, 45° et 44° C. Enfin, même pour l'acide de concentration moyenne et à basse température, il existe une densité de courant maximum que l'on ne peut dépasser.

Pour expliquer ces phénomènes, il faut remarquer à quel point les conditions de l'expérience sont modifiées par l'augmentation de la densité de courant. La diminution de surface des électrodes ou l'accroissement de la force électromotrice ont pour effet de favoriser la production d'un plus grand nombre d'ions dans un temps donné. Le produit de la réaction — l'acide persulfurique dans le cas actuel — diffuse dans toute la masse de l'électrolyte, laissant ainsi l'anode libre pour la formation de nouveaux ions. Mais il peut arriver un moment où, les ions se produisant en très grande quantité, l'acide persulfurique formé n'a plus le temps de quitter l'électrode assez rapidement pour que l'acide sulfurique vienne prendre sa place. Cette électrode se trouve donc entourée d'une gaine d'acide persulfurique très concentré qui, de même que l'acide sulfurique chimiquement pur, possède une conductibilité électrique à peu près nulle. Dès lors, le courant est interrompu. Peu à peu, cependant, le produit de la réaction diffuse dans le liquide environnant. Mais cette diffusion est d'autant plus lente qu'il n'y a aucun dégagement gazeux pour favoriser le mouvement des liquides. L'électrode ne se découvrira donc qu'en certains points isolés, et c'est en ces points que se formeront aussitôt de nouvelles quantités d'acide persulfurique. Le passage du courant n'est donc pas complètement rétabli ; il ne l'est, en réalité, que dans une proportion minime.

Il est remarquable que ces points d'arrêt ne se produisent qu'avec les acides les plus concentrés. Avec ces acides, l'interruptiqn de courant peut encore être favorisée de deux façons :

1° Par l'intervention d'une source de chaleur étrangère ; et, dans ce cas, l'acide persulfurique est décomposé.

2° Par l'augmentatien de la différence de potentiel, c'est-à-dire par l'intervention d'une source de chaleur interne. En effet, aux points où l'anode n'est pas recouverte d'acide persulfurique, c'est-à-dire aux points où elle est encore conductrice, le passage d'un courant à potentiel élevé échauffera suffisamment l'acide persulfurique pour en déterminer la décomposition, ce qui provoquera un dégagement gazeux très abondant.

A ce point de vue, les densités de courant indiquées dans les tableaux I et III, ne sauraient être comparées entre elles, puisqu'il s'agit indifféremment d'acides concentrés et d'autres dilués. Avec ces derniers, il est évident que l'acide persulfurique qui se forme à l'anode diffusera beaucoup plus rapidement qu'avec les premiers. La surface d'anode disponible pour la formation d'acide persulfurique sera donc beaucoup plus faible, dans l'unité de temps, s'il s'agit d'un acide sulfurique concentré. Il s'ensuit évidemment que, dans ce cas, la densité du courant doit être supérieure à celle indiquée. Et c'est pour cette raison que l'acide concentré, avec une densité de courant plus faible en apparence, semble donner de meilleurs rendements. D'après les deux tableaux I et III c'est l'acide de densité 1,45 qui fournit le rendement maximum absolu en acide persulfurique.

La méthode du Dr Oettel, à laquelle nous avons déjà fait allusion, est d'une exécution très pratique et fournit rapidement des indications très exactes. Il nous paraît donc intéressant de donner quelques détails sur la construction des voltamètres qui a servi à nos expériences.

Les électrodes, formées de lames de nickel, sont plongées dans une auge en verre analogue à celles que l'on emploie pour la construction des petits accumulateurs de laboratoire. L'anode a une surface totale de 80 centimètres carrés. La cathode est repliée sur les deux faces de l'anode.

Comme électrolyte, on emploie une lessive de soude caustique à 15 %, parfaitement exempte de chlore. En raison de la grande surface des électrodes et de leur rapprochement, le fonctionnement de ce voltamètre n'exige qu'une force électromotrice très faible, comme on peut en juger par les indications du tableau IV.

Le voltamètre à soude caustique donne du gaz tonnant exempt d'ozone. Même avec un courant de 3 ampères, l'instrument s'échauffe à peine, tandis qu'avec les voltamètres à eau acidulée la température s'élève facilement à 50° C. Ces derniers présentent d'ailleurs un autre inconvénient : ils sont presque toujours de faible capacité, et comme un ampère-heure correspond à la décomposition de 1/3 centimètre cube d'eau, l'acide sulfurique se concentre d'une façon très notable si l'expérience est prolongée quelque temps. Dans ces conditions, le courant qui traverse le voltamètre contribue non seulement à décomposer le reste de l'eau en hydrogène et oxygène, mais encore à former un peu d'acide persulfurique, ce qui correspond naturellement à une perte en oxygène. Ce n'est pas tout, car l'acide persulfurique formé se porte à la cathode où il est à son tour décomposé. Cette nouvelle réaction correspond à une perte en hydrogène. En définitive, le rendement en gaz tonnant par ampère-heure est inférieur au rendement théorique calculé d'après la loi de Faraday, si l'on néglige de remplacer l'eau au fur et à mesure de sa décomposition.

L'expérience suivante montrera la justesse de ces déductions.

On a rempli un voltamètre avec de l'acide sulfurique de densité 1,4 et on l'a placé dans un circuit électrique en même temps que l'appareil de Oettel. En égalant à 100 le volume de gaz tonnant fourni par ce dernier appareil, le voltamètre à acide sulfurique a donné :

Avec un courant de 0,5 ampère.	93,9 % du volume théorique
» » 1,0 »	89,4 » »
» » 2,0 »	87,0 » »
» » 3,0 »	87,0 » »

Dans le dernier cas (courant de 3 ampères) le rendement, qui était d'abord de 87 %, s'est élevé à 90,8 %, puis à 93,6 % du volume gazeux fourni par le voltamètre à soude. Cet accroissement graduel provient de ce fait que, contrairement à ce qui s'était passé pour les autres essais, on avait noté le rendement au début, sans attendre que le régime de température se fut établi dans le voltamètre. Or, nous avons vu que l'acide persulfurique ne se décompose qu'à une certaine température.

En remplaçant l'acide de densité 1,4 par un acide de densité 1,15 on a obtenu des résultats qui concordaient parfaitement avec ceux du voltamètre à soude. L'intensité a été poussée jusqu'à 3 ampères, ce qui correspond à une densité de courant de 40 ampères par décimètre carré.

Le tableau IV donne les forces électro-motrices nécessaires au fonctionnement des voltamètres à soude pour des densités de courant variables. Dans les conditions ordinaires de fonctionnement, le voltamètre à acide sulfurique (avec 7 centimètres carrés de surface d'anode) exige 3 volts à 3,5 volts.

TABLEAU IV

Intensité	Différence de potentiel	Densité de courant par décimètre carré
0,2 ampère	1,85 volt	0,25 ampère
0,5 —	1,98 —	0,62 —
0,92 —	2,09 —	1 15 —
2,42 —	2,32 —	3,22 —
4,21 —	2,55 —	5,26 —

Même avec un acide sulfurique de densité 1,15 et en maintenant l'électrolyte suffisamment froid, on peut, avec de fortes densités de courant, obtenir de l'acide persulfurique.

Les résultats consignés dans le tableau V sont relatifs à l'influence de la température sur le rendement en acide persulfurique. Les expériences qui s'y rapportent ont été faites en séparant l'anode de la cathode par une membrane poreuse.

TABLEAU V

Intensité = 2A. D_a = 28A.

Densité de l'acide sulfurique employé	Température	$H^2S^2O^8$ grammes par litre	H^2O^2 grammes par litre	Rendement	Remarques
1,38	— 2° C.	61,98	—	64 %	Les trois essais ont été faits sur 75 cc. d'acide. La durée de chaque essai était d'une heure.
	+ 27 C.	32,20	—	33 —	
	+ 60 C.	0,59	0,05	0,9 —	
1,5	+ 9° C.	46,20	—	57 %	Volume = 75 cc. Durée = 50 min.
	+ 27 C.	34,57	—	43 —	Volume = 60 cc. Durée = 40 min.

Comme on le voit, le rendement tombe rapidement à mesure que la température s'élève. A 60° C. l'acide persulfurique se décompose presque aussitôt après sa formation.

Au sujet de cette décomposition par la chaleur, nous citerons encore un exemple.

Une solution renfermant 109 gr. 5 d'acide persulfurique et 530 grammes d'acide sulfurique par litre a été maintenue pendant une demi-heure à la température de 50° C. On a observé un dégagement très abondant d'oxygène, et, à la fin de l'opération, la liqueur contenait encore 2 gr. 08 d'acide persulfurique et 8 gr. 76 d'eau oxygénée par litre. Cette nouvelle solution a ensuite été maintenue pendant une demi-heure à la température de 96° C. Au bout de ce temps, elle contenait encore 1 gr. 19 d'acide persulfurique et 3 gr. d'eau oxygénée par litre.

Berthelot a déjà observé que, dans l'électrolyse d'un acide sulfurique de densité 1,55-1,65 l'eau oxygénée se forme dans la proportion de $2H^2O^2$ pour $1S^2O^7$. Dans nos expériences, nous n'avons pas réussi à vérifier ce fait. En électrolysant l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,5 (à basse température) nous n'avons observé aucune formation d'eau oxygénée. L'électrolyse de l'acide 1,52 prolongée pendant trois heures nous a donné 0,47 gr. H^2O^2, pour 61,8 gr. $H^2S^2O^8$ par litre. Celle de l'acide 1,7 également prolongée pendant trois heures nous a donné 2,01 gr. H^2O^2 pour 31,75 gr. $H^2S^2O^8$ par litre. Enfin l'électrolyse de l'acide 1,6 nous a donné, au bout d'une heure, 56,54 gr. $H^2S^2O^8$ et pas trace d'eau oxygénée ; au bout de deux heures et demie 89,98 gr. $H^2S^2O^8$ et 0,8 gr. H^2O^2, enfin au bout de trois heures 91,5 gr. $H^2S^2O^8$ et 1,53 gr. H^2O^2.

Nous considérons ici l'eau oxygénée comme un produit de réaction secondaire, et sa formation s'explique par la décomposition partielle de l'acide persulfurique. Dans l'acide sulfurique dilué, de densité inférieure à 1,3, l'acide persulfurique se décompose sans formation notable d'eau oxygénée. Mais cette formation d'eau oxygénée s'accentue à mesure que la concentration de l'acide sulfurique augmente. Pour une certaine concentration, l'acide persulfurique se décompose en presque totalité avec formation d'eau oxygénée. Au delà de cette concentration, la formation d'eau oxygénée diminue de nouveau. Il suffira, pour s'en rendre compte, d'examiner les résultats consignés dans le tableau VI. Les solutions avaient été placées dans des flacons remplis seulement jusqu'au tiers et abandonnés à la température ordinaire.

TABLEAU VI

Densité de l'acide sulfurique électrolysé	—	Grammes par litre H^2O^2	Grammes par litre $H^2S^2O^8$
1,295	Après l'électrolyse	—	122
	— 7 jours	1,51	79,8
	— 17 —	1,44	14,9
1,3	Après l'électrolyse	—	119,2
	— 4 jours	1,43	97,0
	— 12 —	3,13	84,9
1,35	Après l'électrolyse	—	153
	— 6 jours	7,2	75,1
	— 16 —	11,17	9,7
1,395	Après l'électrolyse	—	154
	— 6 jours	15,13	17,07
	— 16 —	16,22	1,21
1,44	Après l'électrolyse	—	165,4
	— 4 jours	1,24	147,2
	— 5 —	17,18	6,85
1,46	Après l'électrolyse	—	116,8
	— 4 jours	15,91	4,9
	— 12 —	15,96	3,58
1,53	Après l'électrolyse	0,47	81,8
	— 10 minutes	0,62	80,9
	— 20 —	1,00	74,6
	— 30 —	1,20	70,7
	— 3 jours	9,0	8,04
	— 11 —	4,16	6,85
	— 21 —	1,33	1,22
1,7	Après l'électrolyse	2,01	31,7
	— 3 jours	2,02	29,2
	— 11 —	1,20	16.69
	— 21 —	0,49	5,09

Il est évident que la décomposition ne peut s'effectuer d'après l'équation



$$H^2S^2O^8 + 2H^2O = 2H^2SO^4 + H^2O^2$$

sans quoi l'eau oxygénée prendrait plus volontiers naissance dans les solutions d'acide sulfurique dilué, ce qui n'est pas le cas. Il dépend de la concentration de l'acide sulfurique présent que la décomposition de l'acide persulfurique ait lieu en acide sulfurique et oxygène ou bien en acide sulfurique et eau oxygénée. La formation d'eau oxygénée est donc corrélative d'une concentration déterminée de l'acide sulfurique.

Berthelot prolongeait l'électrolyse pendant un jour entier, tandis que nos expériences n'ont jamais duré plus de quelques heures. Il est probable que, en prolongeant suffisamment l'électrolyse, l'acide persulfurique formé, en présence d'un acide sulfurique de concentration donnée, se décompose en acide sulfurique et eau oxygénée. L'eau oxygénée s'accumule donc, tandis que l'électrolyse fournit toujours de nouvelles quantités d'acide persulfurique. Il tend ainsi à se produire un état d'équilibre entre l'acide sulfurique, l'acide persulfurique et l'eau oxygénée, et cet équilibre dépend, non seulement des conditions de l'expérience, mais encore de l'état de concentration de l'acide sulfurique.

Il est un fait remarquable, que Berthelot avait d'ailleurs noté avant nous : l'acide persulfurique peut être étendu d'une grande quantité d'eau froide (50 fois son volume) sans se décomposer en acide sulfurique et eau oxygénée. C'est là un point intéressant au point de vue de l'analyse des solutions d'acide persulfurique en présence ou en l'absence d'eau oxygénée. Des solutions qui renfermaient, outre des proportions variables d'acide sulfurique, 373 grammes et 406 grammes d'acide persulfurique par litre, ont été fortement étendues d'eau et analysées au bout de deux jours, puis au bout de quatre jours. Elles ne contenaient pas trace d'eau oxygénée, et leur teneur en acide persulfurique était restée exactement la même.

Pour déterminer jusqu'à quel degré de concentration on peut obtenir l'acide persulfurique, nous avons électrolysé un acide sulfurique de densité 1,455 pendant deux heures et demie avec une densité de courant de 100 ampères par décimètre carré. Nous avons ainsi obtenu une solution renfermant 166 gr. 6 d'acide persulfurique par litre. Le rendement était de 50,5 %. L'électrolyse a été poursuivie de nouveau pendant deux heures. La teneur en acide persulfurique a atteint 207 gr. 08 par litre Le rendement, pendant ces deux heures, avait été de 13,6 %. Enfin l'électrolyse fut encore reprise pendant une heure et demie. Cette fois, la solution ne renfermait que 198 gr. 2 d'acide persulfurique par litre. La limite de concentration était donc atteinte.

Nous avons ensuite opéré sur un acide sulfurique de densité 1,4. Après deux heures d'électrolyse, la solution renfermait 241 gr. 98 d'acide persulfurique par litre. Le rendement, pendant la dernière heure, était encore de 21,5 %. Avec l'acide de densité 1,35 nous avons obtenu, après six heures d'électrolyse, une solution renfermant 299 gr. 2 d'acide persulfurique et 449 gr. 2 d'acide sulfurique par litre. Le rendement, pendant la dernière heure, était de 25 %. Enfin, avec l'acide de densité 1,3 nous avons obtenu, après sept heures d'électrolyse, une solution renfermant 373 gr. 9 d'acide persulfurique et 251 gr. 3 d'acide sulfurique par litre. Pendant la dernière heure, le rendement était encore de 29 %.

Dans la dernière expérience, nous avons déterminé exactement les variations de concentration. L'acide employé au début contenait 511 grammes H^2SO^4 par litre. On a mis 60 centimètres cubes de cet acide dans le compartiment de l'anode et 70 centimètres cubes dans celui de la cathode. A la fin de l'électrolyse, le compartiment de la cathode renfermait encore 70 centimètres cubes d'une solution contenant 460 grammes H^2SO^4 par litre. Le compartiment de l'anode ne renfermait que 47 centimètres cubes d'un liquide qui, après décomposition de l'acide persulfurique, donnait 629 grammes H^2SO^4 par litre. Au bout de quatre heures et de six heures, on avait prélevé chaque fois un échantillon de 5 centimètres cubes. La diminution de volume attribuable à l'électrolyse n'était donc que de 3 centimètres cubes. La composition exacte de l'électrolyte à la fin de l'opération est donc en réalité la suivante :

A la cathode	70 cc. de liquide renfermant	460	gr. H^2SO^4	par litre
A l'anode	57 — —	251,5	gr. H^2SO^4	—
		373,9	gr. $H^2S^2O^8$	—

On remarquera que, malgré la migration des ions (HSO^4) et (SO^4) le volume du liquide à la cathode n'a pas diminué. Ce fait s'explique aisément, puisque le liquide de la cathode est comparativement plus riche en acide sulfurique que celui de l'anode. Il y a donc absorption d'eau de l'anode à la cathode, non seulement par simple diffusion, mais aussi par affinité.

Nous avons recommencé notre dernière expérience en modifiant légèrement les conditions de la façon suivante :

Employé à la cathode : 70 centimètres cubes d'acide sulfurique à 440 grammes H^2SO^4 par litre.

Employé à l'anode : 60 centimètres cubes d'acide sulfurique à 499 grammes H^2SO^4 par litre.

Après sept heures et demie d'électrolyse nous avons obtenu :

A l'anode. . . . . $\left\{ \begin{array}{l} 373 \text{ gr. } H^2S^2O^8 \text{ par litre} \\ 217 \text{ gr. } H^2SO^4 \text{ —} \end{array} \right.$

Enfin, après neuf heures d'électrolyse, nous avons obtenu :

A la cathode 70 cc. de liquide renfermant	420	gr. H^2SO^4	par litre
A l'anode 50,3 — —	433,8	gr. $H^2S^2O^8$	—
	182,5	gr. H^2SO^4	—
	0,0	gr. H^2O^2	—

En défalquant les 5 centimètres cubes de liquide prélevés pour l'analyse au bout de sept heures et demie, la diminution de volume à l'anode n'est que de 4,7 centimètres cubes. Le rendement pendant les trois dernières demi-heures était d'environ 25 °/₀.

La limite supérieure de concentration n'a pas été atteinte dans nos expériences. Nous espérons cependant arriver à de meilleurs résultats par la suite, et séparer par un procédé chimique l'acide sulfurique résiduel, de manière à obtenir une solution d'acide persulfurique pur à 50 °/₀.

On peut d'ailleurs modifier l'appareil de manière à préparer, sans l'emploi de diaphragme, de grandes quantités d'acide persulfurique. Dans cet ordre d'idées, nous avons disposé l'anode de telle façon que l'oxygène qui se dégage ne puisse pas agiter le liquide. Cet oxygène s'échappe par un large tube qui entoure l'anode. Quant à la cathode, elle est formée d'un fil de platine plongeant à une très faible profondeur au-dessous de la surface du liquide. Dans ces conditions, l'hydrogène dégagé ne détermine aucune agitation.

Nous avons utilisé cet appareil à l'électrolyse de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,45. Les conditions étaient

$$D_a = 500 \text{ A.} \qquad D_k = 100 \text{ A.}$$

Au bout de deux heures, le liquide au voisinage de l'anode dans le fond de la cuve contenait 98,19 gr. $H^2S^2O^8$ par litre. Au voisinage de la cathode et à la partie supérieure de la cuve, le liquide contenait 34,66 gr. $H^2S^2O^8$ par litre. Après mélange par agitation, le liquide titrait 67,48 gr. $H^2S^2O^8$ par litre.

Si l'on emploie comme cuve électrolytique un simple tube de verre assez large, on peut siphoner le liquide riche en acide persulfurique au-dessous de l'anode, tandis qu'on fait arriver de l'acide sulfurique neuf au-dessus de la cathode.

Les recherches que nous venons de résumer seront poursuivies. Nous chercherons notamment à déterminer l'action que peuvent avoir certains sels métalliques sur l'électrolyse de l'acide sulfurique. Nous espérons également décrire bientôt quelques-unes des réactions les plus intéressantes de l'acide persulfurique.

Réduction électrolytique de la nitrobenzine.

Par **M. Elbs.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, II, n° 21.)

Ceux qui ont pris connaissance de l'intéressante communication de Gattermann (1) sur la réduction de la nitro-benzine en p-amidophénol ont pu faire deux remarques principales. La première, c'est qu'il est difficile, par l'électrolyse, d'obtenir de grandes quantités de p-amido-phénol. La seconde, c'est que, à côté du p-amido-phénol, il se forme toujours de l'aniline.

La première de ces observations s'explique par la marche même de l'opération. Si l'on vient à diluer l'acide sulfurique, celui-ci est moins apte à dissoudre de grandes quantités de nitro-benzine, et comme la nitro-benzine ne peut être réduite par l'électrolyse qu'autant qu'elle est dissoute, la réduction reste incomplète, ou du moins exige plus de temps, ce qui favorise l'accomplissement des réactions secondaires. Si, au contraire, on emploie de l'acide sulfurique de concentration ordinaire, la réaction procède comme l'ont indiqué Noyes et Clément (2) et l'on obtient sans difficulté l'acide sulfonique du p-amido-phénol. D'après Gattermann, il serait impossible d'obtenir un p-amido-phénol exempt d'aniline. Ses expériences lui ont donné, pour 1 partie de p-amidophénol, 0,4 à 1 partie d'aniline Le rendement est donc peu satisfaisant.

Dans l'électrolyse de la nitro-benzine, l'acide sulfurique joue un rôle triple : Il agit comme conducteur du courant, comme intermédiaire dans la formation moléculaire du produit de réduction, et enfin comme solvant. Ce dernier rôle exige que l'acide sulfurique soit en assez forte proportion, et c'est précisément à cette circonstance qu'il faut atribuer les mauvais rendements en produit de réduction.

L'acide acétique semble pouvoir suppléer avantageusement l'acide sulfurique comme solvant ;

---

(1) *Berichte*, XXVI, 1847 ; *Chem. Zeit.*, XVII, 210.
(2) *Berichte*, XXVI, 990.

et, en fait, les rendements en p-amido-phénol deviennent meilleurs lorsqu'on l'emploie. Mais le rendement en aniline augmente proportionnellement, en sorte que l'aniline ne peut plus être considérée comme un sous-produit ou comme un produit accessoire de la réaction, mais bien comme un produit normal de l'électrolyse.

Dans toutes les expériences que je vais citer, les conditions opératoires ont été les mêmes. Après l'électrolyse, la solution de la cathode était versée dans l'eau, puis distillée dans un courant de vapeur pour entraîner la nitro-benzine non transformée. Enfin, dans le produit de la distillation rendu alcalin, l'aniline était séparée par saturation du liquide au moyen de sel marin.

La solution débarrassée de l'aniline et de la nitro-benzine est acidifiée. Il se sépare de l'acide p-amidophénol-sulfonique en même temps que des matières colorées et des produits secondaires que l'on sépare sur filtre. Au liquide filtré et neutralisé par la soude, on ajoute de l'éther qui sépare le p-amidophénol.

Expérience I. — Solution de l'anode (S_a) : acide acétique à 50 %. — Cathode (C) : une lame de platine ; superficie d'une des faces = 81 centimètres carrés. — Solution de la cathode (S_c) : 200 centimètres cubes d'acide acétique à 50 %, 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 30 grammes de nitrobenzine. — Différence de potentiel (e) = 6-7 volts. — Intensité (I) = 0,1 à 0,6 ampère. — Température (T) : inférieure à 60° C. — Durée de l'essai (D) : dix heures.

Résultats. — Azoxybenzène, aniline, p-amido-phénol et un peu d'acide p-amidophénol-sulfonique. L'azoxybenzène a été entraîné par la vapeur d'eau. Il fondait à 30° C.

Expérience II. — S_a : acide acétique à 90 %. — C : platine (surface = 81 centimètres carrés) — S_c : 100 centimètres cubes d'acide acétique à 90 %, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 40 grammes de nitrobenzine. — e = 6-7 volts. — I = 0,1 à 0,6 ampère. — T = 50°-60° C. — D = 20 heures.

Résultats. — Acétate de p-acétamidophényle (diacétyl-p-amidophénol) et un peu d'acétamidophénol. Les autres produits n'ont pas été dosés.

Expérience III. — S_a : 3 volumes d'acide sulfurique concentré et 1 volume d'eau. — C : platine (surface = 81 centimètres carrés). — S_c : 72 grammes d'acide acétique glacial, 45 grammes d'acide sulfurique concentré et 36 grammes de nitrobenzine. — e = 3-5 volts. — I = 2-2,5 ampères. — T = 80°-85°C. — D = 9 heures.

Résultats. — 4 grammes d'aniline, 7 gr. 5 de p-amidophénol, 1 gramme d'acide p-amidophénolsulfonique et un peu de matière colorante. Le contenu de la cuve s'était pris en une masse cristalline.

On verra, d'après les expériences IV et V que les rendements sont encore plus mauvais à basse température. Dans ces expériences, la température seule a varié, toutes les autres conditions restant identiques à celles de l'expérience III.

Expérience IV. — T = 50° 55°C.

Résultats. — 3 grammes d'aniline, 4 gr. 5 de p-amidophénol, 1 gramme d'acide p-amidophénolsulfonique et un peu de matière colorante.

Expérience V. — T = 25°C.

Résultats. — 1 gr. 5 d'aniline, 3 gr. 4 de p-amidophénol, 1 gramme d'acide p-amidophénolsulfonique et un peu de matière colorante.

L'emploi d'une cathode en plomb a pour résultat d'accélérer la réaction et de favoriser nettement la formation d'aniline.

Expérience VI. — S_a : 3 volumes d'acide sulfurique concentré et 1 volume d'eau. — C : une lame de plomb (surface : 100 centimètres carrés). — S_c : 72 grammes d'acide acétique glacial, 45 grammes d'acide sulfurique et 40 grammes de nitrobenzine. — e = 3-5 volts. — I = 2-2,5 ampères. — T = 80°C. — D = 9 heures.

Résultats. — 6 gr. 5 d'aniline, 6 gr. 5 de p-amidophénol, 1 gramme d'acide p-amidophénolsulfonique et un peu de matière colorante.

En augmentant la durée de l'électrolyse, le rendement en p-amidophénol augmente notablement ; le rendement en aniline augmente considérablement.

Expérience VII. — Conditions identiques à celles de l'expérience VI. D = 3 jours.

Résultats. — 23 grammes d'aniline, 9 grammes de p-amidophénol, 1 gramme d'acide p-amidophénolsulfonique et traces de matière colorante.

Nous nous trouvons ici en face de deux hypothèses : ou bien l'aniline prend naissance par réduction ultérieure du p-amidophénol (hypothèse inadmissible *à priori*), ou bien ce sont les électrodes de plomb qui réduisent directement la nitrobenzine. L'expérience a montré que le p-amidophénol ne peut être réduit en aniline si l'on décompose la nitrobenzine par le p-amidophénol suivant les conditions de l'expérience III. Il s'ensuit qu'en employant des électrodes de platine et en prolongeant la durée de l'électrolyse, le rendement en aniline doit augmenter, du moins dans le même rapport que le rendement en p-amidophénol. C'est ce qu'a vérifié l'expérience suivante.

Expérience VIII. — S_a : 3 volumes d'acide sulfurique concentré et 1 volume d'eau. — C : pla-

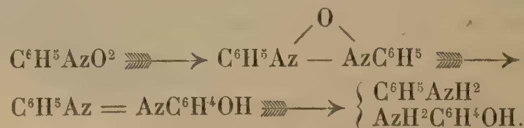
tine (surface = 81 centimètres carrés). — S_c : 72 grammes d'acide acétique glacial, 45 grammes d'acide sulfurique et 40 grammes de nitrobenzine. — e = 3,2-3,5 volts. — I = 3-4 ampères. — T = 85°C. — D = 3 jours.

Résultats. — 8 grammes d'aniline, 10 grammes de p-amidophénol, 0 gr. 5 d'acide p-amidophénolsulfonique et 0 gr. 2 de matière colorante.

On doit en conclure que la mousse de plomb qui se porte à la cathode réduit la nitrobenzine en aniline, sans qu'il se forme de notables quantités de sulfate de plomb, puisque ce dernier est réduit de nouveau par l'hydrogène à l'état de plomb métallique. Ce phénomène est très analogue à celui que j'ai déjà eu l'occasion d'observer (1) en électrolysant, au moyen d'une cathode de zinc, une solution alcoolique de nitrobenzine acidulée par l'acide sulfurique. Dans ces conditions, on obtient de l'aniline sans qu'il se forme une quantité appréciable de sulfate de zinc. Au contraire, si l'on opère exactement dans les mêmes conditions, mais avec une cathode de platine, il ne se forme pas trace d'aniline ; on n'obtient que de l'azoxybenzène et de l'hydrazobenzol, comme l'a indiqué Hœussermann (2).

Puisque nos connaissances nous permettent d'affirmer que l'aniline ne se forme jamais directement dans la décomposition électrolytique de la nitrobenzine en p-amidophénol lorsqu'on emploie une cathode de platine, et puisque, d'autre part, l'aniline se forme dans toutes les conditions autres que celles que je viens d'indiquer, nous pouvons nous demander si l'explication de Gattermann relative à la formation électrolytique du p-amidophénol en partant de la nitrobenzine est conforme aux faits. En réalité, on devrait s'attendre à obtenir un p-amidophénol exempt d'aniline si l'on part de la nitrobenzine pour aboutir au p-amidophénol en passant par la phénylhydroxylamine. Ne pourrait-on admettre que cette transformation s'effectue par l'intermédiaire de l'azoxybenzol qui peut prendre naissance dans certaines conditions (expérience I), mais qui disparaît de nouveau par réduction ultérieure ?

L'azoxybenzol, en présence d'acide sulfurique à une température modérée, se transformerait en p-oxyazobenzol (Wallach, vol. XIII, p. 525 et vol. XIV, p. 2617), et celui-ci, sous l'action de l'hydrogène, serait décomposé en aniline et p-amidophénol d'après le shéma suivant :



$$C^6H^5AzO^2 \longrightarrow C^6H^5Az \overset{O}{—} AzC^6H^5 \longrightarrow$$

$$C^6H^5Az = AzC^6H^4OH \longrightarrow \begin{cases} C^6H^5AzH^2 \\ AzH^2C^6H^4OH. \end{cases}$$

Je cherche actuellement à vérifier l'exactitude de cette hypothèse, et à déterminer les conditions de l'électrolyse lorsqu'on substitue l'acide acétique à l'acide sulfurique comme solvant des corps nitrés.

Sur la préparation et les propriétés du percarbonate de potasse

Par **M. A. von Hansen.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1897, p. 455).

Dans un mémoire publié récemment en collaboration avec M. E. J. Constam (3), nous avons indiqué la méthode de préparation du percarbonate de potasse ainsi que les réactions générales de ce nouveau corps. J'ai entrepris de nouvelles recherches en vue de déterminer les conditions les plus favorables à sa production et d'étudier d'un peu plus près ses propriétés particulières.

Comme nous l'avons précédemment indiqué, le percarbonate de potasse s'obtient par électrolyse d'une solution concentrée de carbonate de potasse maintenue à basse température. La solution de l'anode, limpide au début, prend peu à peu une teinte laiteuse par suite de la séparation d'un produit solide, bleu de ciel : le percarbonate de potasse. Ce produit est d'ailleurs souillé de carbonate ordinaire. Il est donc indispensable de rechercher les conditions de température, de concentration et de densité de courant qui doivent conduire au rendement maximum en percarbonate de potasse.

Mes premières expériences ont été faites à l'aide de l'appareil primitif, tel que je l'ai décrit antérieurement. Un vase de pile, en terre réfractaire, de 200 centimètres cubes de capacité, a été placé dans un bécherglas de capacité telle que l'espace laissé libre entre les deux récipients pour recevoir l'anode était d'environ 120 centimètres cubes. Comme anodes, j'ai employé des fils de platine enroulés en spirales, et comme cathodes des lames de nickel.

Pour suivre la marche de l'électrolyse, il était essentiel d'avoir une méthode titrimétrique per-

(1) *Chemiker Zeitung*, XVII. 209. — (2) *Chemiker Zeitung*, XVII, 129.
(3) *Moniteur scientifique*, août 1897, p. 597.

mettant de déterminer à chaque instant la teneur de la solution en percarbonate. Le procédé que nous avions adopté tout d'abord, consistant à verser la solution de percarbonate dans un excès d'une solution de sel de Mohr et à titrer par le permanganate de potasse l'excès de fer non oxydé, a été abandonnée comme donnant des résultats douteux. J'ai remarqué ensuite que le percarbonate de potasse traité par l'acide sulfurique dilué se décompose quantitativement en sulfate de potasse, acide carbonique et eau oxygénée. Cette dernière peut être aisément titrée au permanganate de potasse.

Dans toutes mes expériences, j'ai donc déterminé, à des intervalles de temps réguliers, la teneur de la solution de l'anode en percarbonate de potasse. Quant à la densité du courant, elle était déterminée par la méthode de Oettel.

a) Influence de la température

Si l'on commence l'électrolyse à — 15°, on remarque que de faibles variations de température n'ont aucun effet appréciable sur le rendement, pourvu que la solution de l'anode soit très concentrée. La température a pu même être élevée à 0°C. sans que la réaction en soit atténuée. Par contre, avec des solutions de carbonate de potasse de densité inférieure à 1,52, le rendement utile du courant diminue à mesure que la température s'élève. Il s'ensuit que, vers la fin de l'électrolyse, lorsque la concentration a diminué par suite de la séparation de percarbonate de potasse, la température doit être abaissée.

b) Influence de la concentration

Si la concentration du liquide de l'anode s'éloigne tant soit peu du point de saturation, on n'obtient que fort peu ou même pas du tout de percarbonate de potasse à l'état solide, par suite de la grande solubilité de ce dernier dans les solutions diluées de carbonate de potasse. A mesure que la concentration diminue, on voit décroître l'effet utile du courant, non pas tant à cause de la décomposition du percarbonate déjà formé que par suite de la formation de bicarbonate de potasse. Celui-ci se précipite en grande quantité à l'état cristallin.

c) Influence de la densité du courant

Pour obtenir un produit riche en percarbonate de potasse, il est essentiel que la densité de courant soit très élevée. Une faible densité de courant favorise la formation de bicarbonate de potasse. Dans une série d'essais où la densité de courant variait de 0,5 à 2 ampères par décimètre carré, la teneur du produit en percarbonate a varié elle-même de 25 à 55 $^0/_0$. Chaque essai avait porté sur une solution de carbonate de potasse de densité 1,56, et la température avait été constamment maintenue à 10°C. En portant la densité de courant à 30-60 ampères par décimètre carré, la teneur du produit en percarbonate de potasse s'est élevée à 85-95 $^0/_0$.

De tous ces essais, il résulte donc que, toutes choses égales d'ailleurs, un bon rendement en percarbonate de potasse est corrélatif d'une densité de courant élevée et d'une concentration aussi voisine que possible de la saturation. Il n'est pas indispensable de maintenir la température à —12°C., pourvu que l'on ait soin de maintenir le liquide de l'anode à un point voisin de la saturation.

La densité des solutions de carbonate de potasse *pur*, saturées à la température ordinaire, est comprise entre 1,555 et 1,565. Il est curieux de noter qu'en abaissant la température de ces solutions saturées, il ne se sépare pas de sel solide, alors que la séparation s'opère très bien dans les solutions de carbonate de potasse du commerce, dès qu'on abaisse leur température de quelques degrés seulement au-dessous de zéro.

Pour suivre la marche de la réaction, j'ai prélevé à intervalles réguliers un volume connu de la solution de l'anode et j'y ai titré le percarbonate de potasse. Bien que le liquide ait été agité soigneusement avant chaque prise d'essai, il est assez difficile d'obtenir ainsi des échantillons représentant bien la moyenne du contenu de l'appareil.

Pour le titrage, 1 centimètre cube de la solution de l'anode est versé dans 150 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, et l'eau oxygénée mise en liberté est titrée au permanganate de potasse.

Parmi les nombreuses expériences, que j'ai effectuées de cette manière, j'en choisirai quelques-unes dont je vais donner le détail.

I

Densité de la solution à l'anode : 1,550.
Volume de la solution de l'anode : 51 centimètres cubes.

Densité de courant à l'anode : 40 ampères par décimètre carré.

Ampères	Volts	Température	Durée en minutes	Solution de permanganate (cent. cubes)	Percarbonate (cent. cubes)	Percarbonate par ampère-heure
2,5	7,3 à 7,6	— 14° à — 10° C.	15	2,14	0,0375	3,1
—			30	4,74	0,0850	3,4
—			45	7,15	0,1199	3,3
—			60	9,18	0,1609	3,3
—			75	12,09	0,2103	3,4
—			90	13,30	0,2331	3,1

Au début, le rendement utile du courant est donc assez constant. Mais si l'on prolonge l'expérience, il décroît assez rapidement par suite de la diminution de concentration : cette diminution est elle-même due à la formation de bicarbonate de potasse.

II

Densité de la solution à l'anode : 1,560.

Volume de la solution à l'anode : 150 centimètres cubes.

L'anode était formée d'un fil de platine de 48 centimètres de longueur et de 0,0345 cent. de diamètre. La surface totale était de 5,2 cent. carrés.

Intensité = 3 ampères.

Différence de potentiel aux électrodes = 8,1 volts.

On a obtenu 19 gr. 5 de sel renfermant 92,5 °/₀ de percarbonate de potasse pur.

Durée de l'expérience : deux heures trente minutes.

Quantité totale d'électricité : 7,5 ampères-heure.

Rendement en percarbonate par ampère-heure ; 2 gr. 4.

A la fin de l'électrolyse, le titrage a donné 21 gr. 84 de percarbonate dans le volume total de la solution, soit 2 gr. 9 par ampère-heure.

Le liquide filtré a été soumis également au titrage. Il contenait 3 gr. 74 de percarbonate de potasse.

A la fin de l'électrolyse, la densité de la solution à l'anode était 1,42. Pendant toute la durée de l'essai, la température a varié de — 12° à — 10°C.

En général, au début de l'électrolyse, on perçoit très nettement l'odeur caractéristique de l'ozone, Mais cette odeur disparaît peu à peu à mesure que l'opération se poursuit.

Comme solution à la cathode, on emploie une solution de carbonate de potasse moins concentrée que celle de l'anode, afin d'éviter la cristallisation du sel. Comme anode, le seul métal convenable est le platine. Le fer, le nickel et le cuivre s'attaquent, en effet, très rapidement Un récipient en aluminium est d'un usage extrêmement commode pour recevoir le mélange réfrigérant. Avec 8 kilogrammes d'un mélange de glace et de sel marin, on peut maintenir la température à — 15°C. pendant trois heures.

Le procédé que je viens d'indiquer est d'une application peu pratique lorsqu'il s'agit de préparer de grandes quantités de percarbonate de potasse, et cela tant à cause de la diminution de concentration qui se produit au cours de l'électrolyse qu'en raison de l'abaissement de l'effet utile du courant qui en est la conséquence naturelle. Pour la préparation en grand, on se servira d'un appareil muni d'un dispositif spécial permettant d'introduire à la partie inférieure du compartiment positif de nouvelles quantités de carbonate de potasse en solution, à mesure que le percarbonate se précipite. Comme la densité de la solution fraîche est supérieure à celle de la solution électrolysée, cette dernière sera déplacée mécaniquement et s'écoulera par un orifice pratiqué à la partie supérieure de la cuve. En prenant quelques précautions, on peut ainsi maintenir le même appareil en marche pendant un grand nombre d'heures.

Le percarbonate précipité est filtré à la trompe. Il contient 87 à 93 °/₀ de percarbonate de potasse pur. On l'étend alors sur des plaques en terre réfractaire et on l'introduit dans un appareil traversé par un courant d'air sec. On réalise ainsi une dessication très rapide, et le sel obtenu ne renferme plus que 2 à 4,3 °/₀ d'eau. En séchant l'air sur de l'acide sulfurique concentré et du chlorure de calcium fondu, et en prolongeant son action pendant douze heures, on peut encore réduire la proportion d'humidité à 0,6 — 0,8 °/₀. Vers la fin du séchage, on peut élever la température de l'air à 40°C. Au-dessus de cette température, la décomposition commence. En chauffant l'air à 100°C., la teneur du produit en percarbonate tombe de 6 °/₀ au bout d'une heure et de 10 °/₀ au bout de deux heures.

Le percarbonate de potasse ainsi obtenu est une poudre amorphe de teinte légèrement bleutée. La coloration bleue du sel humide disparaît presque complètement après séchage.

Le percarbonate de potasse se décompose facilement en cédant son oxygène aux substances oxydables. Son instabilité n'est cependant pas aussi grande qu'on l'avait supposé tout d'abord. Pour le décomposer rapidement, il faut le soumettre à une température de 200-300°C. Immergé dans l'eau, il ne se décompose que lentement. Si, par exemple, on introduit 0 gr. 3 de percarbonate de potasse dans 50 centimètres cubes d'eau, et si l'on effectue au bout d'une demi-heure le titrage au permanganate de potasse, après addition d'acide sulfurique dilué, on constate que la perte atteint à peine 1 %. Mais, à température plus élevée, le dédoublement en oxygène et bicarbonate de potasse s'effectue très rapidement. Le percarbonate de potasse constitue donc une matière première d'un emploi très commode pour la préparation de l'oxygène pur dans les laboratoires. Après avoir introduit le sel dans l'eau, il suffit d'élever la température à 45°C. pour obtenir un dégagement très régulier de gaz. La décomposition est totale, et, sans qu'il soit besoin d'élever la température au-dessus de 45°C., on obtient finalement une solution qui ne renferme plus trace de percarbonate de potasse. Avec 100 grammes de sel, on peut préparer environ cinq litres d'oxygène. Les traces d'acide carbonique qui pourraient se dégager en même temps sont absorbées par une solution alcaline.

Nous avons vu que, sous l'influence des acides dilués, le percarbonate de potasse se décompose avec formation de peroxyde d'hydrogène. Il y a donc là un moyen tout indiqué de préparer rapidement des solutions d'eau oxygénée, et cette propriété est d'autant plus précieuse que l'eau oxygénée du commerce s'altère rapidement, alors que le percarbonate de potasse se conserve, au contraire, très bien lorsqu'il a été séché avec soin. Il suffit de le maintenir dans des flacons en verre hermétiquement clos.

Le percarbonate est très peu soluble dans l'alcool. Il a été jusqu'ici impossible de le faire cristalliser de sa solution aqueuse. Si l'on sature de l'eau à 0°C. par du percarbonate de potasse, et si l'on abaisse la température à — 15°C., on obtient des cristaux volumineux, mais formés presque uniquement de glace.

Toutefois, il est possible d'enrichir le percarbonate de potasse impur par un procédé assez simple. Dans une solution moyennement concentrée de potasse caustique on introduit un excès du percarbonate à purifier et on abandonne le tout pendant quelques heures à une température de — 8 à — 10°C. Dans ces conditions, le bicarbonate que renferme le percarbonate est décomposé par la potasse caustique avec formation de carbonate neutre qui passe en solution. Par filtration, on obtient un percarbonate souillé d'une petite quantité de potasse caustique que l'on peut extraire par traitement à l'alcool absolu. Le produit final contient alors 95 à 99 % de percarbonate de potasse.

J'ai appliqué ce système de purification à un produit qui titrait 78 % de percarbonate de potasse. L'analyse m'a donné les résultats suivants :

Substance employée	0,5012 gr.
Carbonate de potasse	0,3912 —
Acide carbonique	0,1241 —
Eau	0,0025 —
Oxygène	0,0434 —

Le sel a été placé dans une nacelle de porcelaine à l'intérieur d'un tube en verre de Bohême, et le tout a été chauffé. L'acide carbonique et l'eau ont été dosés par les procédés ordinaires. Le résidu de carbonate de potasse a été pesé avec soin. Le calcul de l'analyse a fourni, pour la composition du sel purifié, les chiffres suivants :

Percarbonate de potasse	95,68 %
Bicarbonate de potasse	3,84 —
Carbonate de potasse	0,35 —
Humidité	0,10 —
	99,97 %

Je n'ai pu encore isoler les percarbonate de soude et d'ammoniaque. Mais je poursuis, dans cette direction, de nouvelles études dont j'espère publier prochainement les résultats.

SUCRE

L'électrolyse des sels de cuivre appliquée au dosage des sucres

Par **M. P. Tarulli.**

(*Gazzètta Chimica Italiana*, Vol. XXVI).

Parmi les méthodes gravimétriques de l'analyse des sucres, celle de Soxhlet, étant la meilleure, est la plus employée ; les autres, c'est un fait indéniable, fournissent des résultats incertains, soit par les erreurs dont elles sont entachées, soit par les produits finaux qui sont soumis à la pesée. C'est pourquoi Soxhlet a jugé utile d'étudier quelques problèmes que ces procédés n'avaient pu résoudre. Mais, bien que son procédé, supérieur aux autres, soit universellement adopté, il offre néanmoins certains inconvénients donnant lieu à des erreurs.

Ainsi, lorsque le précipité obtenu est filtré à travers une couche d'amiante, ses dernières portions adhèrent si fortement aux parois du vase, qu'il est bien difficile de les en retirer pour les réunir au reste du précipité dans le tube-filtre. En outre, la couche d'amiante ne constitue pas un bon moyen de filtration : il arrive presque toujours que l'oxyde cuivreux traverse le milieu filtrant, et si l'on cherche à éviter cet inconvénient par une compression plus forte du tampon d'amiante, la filtration devient impossible, même sous l'action d'une forte aspiration.

En 1890, Formanek signala également que la méthode de Soxhlet était entachée d'erreurs ; il fit voir, entre autres choses que, sous l'influence de l'alcalinité de la liqueur de Fehling, l'asbeste engendrait des combinaisons avec le cuivre.

Certes, le plus grand mérite de Soxhlet était celui d'être parvenu à obtenir par la réduction de l'oxyde cuivreux un produit final, stable et facile à être évalué avec une très grande exactitude.

Guidé par les mêmes considérations, Formanek (1) tenta de résoudre l'intéressant problème par la redissolution de l'oxyde cuivreux dans l'acide nitrique, dissolution qui était soumise à l'action d'un courant électrique très faible.

Peu après Ross (2) modifia légèrement le procédé de Formanek, mais il opéra aussi l'électrolyse en solution nitrique.

Or, il m'a semblé que ce procédé n'est pas exempt de graves erreurs. Il est nécessaire que le dosage électrolytique du cuivre se fasse en solution sulfurique, et non en solution nitrique, attendu que, dans ce dernier cas, la quantité de cuivre déposé est toujours trop faible. A ceci, il faut encore ajouter le fait — et je l'ai constaté très souvent — de la complète redissolution du cuivre déposé sur les parois du creuset par un très léger affaiblissement du courant.

En dépit de ces pertes considérables, Formanek n'indique point un moyen permettant de vérifier expérimentalement la quantité réelle de cuivre déposé et de l'oxyde cuivreux dont il provient.

Dès lors, le problème était loin d'être résolu, et il m'a semblé que son étude devait être reprise, l'électrolyse constituant un excellent moyen de dosage du cuivre. On aurait là sans douteune précieuse méthode pour l'analyse quantitative des sucres.

J'ai donc repris cette étude, et voici les points essentiels sur lesquels j'ai porté mon attention.

1° Après filtration de l'oxyde cuivreux, électrolyser la liqueur de Fehling, dont le titre a été exactement déterminé, et, avec le cuivre déposé, calculer par différence la quantité de sucre réducteur.

2° Peroxyder l'oxyde cuivreux au moyen d'acide nitrique, redissoudre dans l'acide sulfurique, électrolyser cette nouvelle solution, et, de la quantité de cuivre déposé, évaluer le sucre réducteur.

3° Vérifier au moyen des quantités de cuivre obtenues dans les deux cas la valeur des deux procédés.

Dans l'application de ce procédé, la question était de savoir si, en électrolysant volumes égaux d'une solution de sulfate cuivrique, on obtenait une quantité constante de cuivre.

La liqueur de Fehling avait la composition suivante :

a) 34 gr. 64 de sulfate cuivrique dans 500 centimètres cubes d'eau distillée.

b) 173 grammes de sel de Seignette dans 470 centimètres cubes d'une solution de soude caustique ($d = 1{,}12$) et portant ensuite le volume à 500 centimètres cubes.

Pour les essais, on prenait volumes égaux des deux solutions.

(1) Formanek. — *Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen*, 1890.
(2) B. B. von Ross. — *Chemiker Zeitung*, 1893.

On met 5 centimètres cubes de la solution de sulfate cuivrique dans un creuset de platine, et on fait agir le courant électrique. Pour empêcher les pertes par projections résultant de la réaction, on couvre le creuset avec deux plaques de verre laissant entre elles un petit espace libre destiné à livrer passage à la spirale de platine. Ces plaques ont été reconnues plus pratiques que les verres de montre généralement employés, parce qu'elles permettent d'effectuer plus facilement le lavage à la fin de l'opération. Pour assurer la complète décomposition, on laissa agir le courant plus longtemps que ne l'admet Riche. On adopta deux piles Grenet et quelquefois un Bunsen modifié par Rumkorff. En ce qui concerne la pile thermo-électrique, il est à remarquer que l'opération, quoique nécessitant un temps plus court, fournit une quantité de cuivre inférieure à celle que l'on obtient avec les autres piles. La pile Grenet n'agit avec un courant constant qu'un temps très court : après cinq à sept opérations, elle demande un temps plus long.

Voici les résultats obtenus :

1re Électrolyse	0,0853 gr.
2e »	0,0842 »
3e »	0,0840 »
4e »	0,0856 »
5e »	0,0836 »
6e »	0,0866 »
7e »	0,0880 »
Moyenne	0,0853 »

Ces nombres sont parfaitement d'accord entre eux, et cette première série d'expériences montre que, de même que par volumétrie, on pouvait au moyen du dosage électrolytique du cuivre mesurer la force de la liqueur cuprique, et celà sans grands écarts dans les résultats. Ainsi, la quantité moyenne de 0 gr. 0853 de cuivre trouvé dans 5 centimètres cubes de liqueur cuprique exprime le titre de 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Mais comme l'électrolyse doit être effectuée, suivant le premier procédé, en liqueur alcaline, il était nécessaire de s'assurer si, dans ces conditions, il ne résulterait pas des inconvénients pour le résultat final, d'autant plus qu'on avait non seulement une liqueur alcaline, mais encore une dissolution de sel de Seignette assez concentrée.

J'ai mis alors dans le creuset 2 cc. 5 de solution de sulfate cuivrique déjà titrée et 2 cc. 5 de solution tartro-alcaline, de manière à avoir 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Mais, tandis qu'en milieu acide l'électrolyte restait limpide, il se produisit en liqueur alcaline une décomposition du sel de Seignette avec formation de flocons blancs qui restaient en suspension. Après plusieurs tentatives, je parvins à éviter en grande partie cette décomposition de la substance organique en opérant à la température de 73-75° et introduisant dans le creuset quelques centimètres cubes de liqueur tartro-alcaline. D'ailleurs, une telle décomposition n'influait en rien sur la marche de la réaction, et on pouvait laisser s'opérer la décomposition de tout le sel de Seignette, le lavage final enlevant complètement ces produits de décomposition sans qu'ils adhérassent aux parois du creuset. Je terminai en acidifiant la liqueur et lavant jusqu'à réaction neutre.

Le cuivre électrolytique déposé dans ces conditions, c'est-à-dire en milieu alcalin, présentait un aspect métallique d'un rouge foncé, couleur café pour ainsi dire, et non pas cette couleur rouge à éclat caractéristique qu'a le cuivre quand l'électrolyse se fait en milieu acide.

Je supposai d'abord que j'avais affaire à un mélange de cuivre et d'oxyde ; mais en opérant la réduction dans un courant d'hygrogène et à une température peu élevée, comme le recommande Lecoq de Bersbaudran, j'avais une diminution de poids à peine sensible.

Je crus alors pouvoir interpréter ce fait comme dû à une variété allotropique du cuivre dont parle Schützenberger, et qui se produit lorsque l'électrolyse des sels de cuivre est pratiquée en présence de substances organiques (notamment des acétates).

Ces incertitudes éliminées, l'électrolyse en milieu alcalin ne présentait point d'inconvénients, et les résultats étaient des plus favorables.

Dans 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling, j'ai obtenu :

1re Électrolyse	0,0427 gr. de Cu
2e »	0,0430 » »
3e »	0,0440 » »
4e »	0,0434 » »
5e »	0,0440 » »
Moyenne	0,0434 » »
Moyenne de 10 cc	0,0868 » »

Dans 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, j'ai obtenu :

1re Électrolyse	0,1726 gr. de Cu
2e »	0,1732 » »
3e »	0,1762 » »
4e »	0,1736 » »
5e »	0,1738 » »
6e »	0,1721 » »
Moyenne	0,1735 » »
Moyenne de 10 cc	0,0868 » »

La différence entre la moyenne obtenue en milieu acide et celle en milieu alcalin est donc de 0 gr. 0015, nombre qui peut être compris dans les erreurs de l'expérience même, erreurs que l'on commet ordinairement quand on opère en milieu acide. Prenant la moyenne des nombres trouvés, on voit que 20 centimètres cubes de solution de Fehling ou 10 centimètres cubes de solution cuprique contiennent 0,1726 de cuivre.

Ayant ainsi posé les jalons de cette méthode pour qu'elle pût servir au dosage des sucres, j'ai commencé les expériences dans cette direction.

J'ai employé du sucre de canne après l'avoir purifié par les procédés habituels. J'en ai dissous 0 gr. 95 dans 50 centimètres cubes ; après inversion avec de l'acide sulfurique et neutralisation avec du carbonate sodique, j'ai porté le volume à 200 centimètres cubes, ayant eu soin d'éviter le sérieux inconvénient de la caramélisation. La solution ne servit que pour un petit nombre d'expériences, parce que je craignais qu'elle ne s'altérât sous l'action des microorganismes de l'air. J'ai traité 10 centimètres cubes de cette solution par 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling diluée de 40 centimètres cubes d'eau distillée, et celà en ajoutant le réactif goutte à goutte et opérant à la température de 80-85°. . . . .

Travaillant en présence d'un excès de liqueur de Fehling, une partie de celle-ci ne fut pas réduite ; elle fut filtrée à chaud, le précipité lavé à l'eau bouillante et le filtrat concentré dans une capsule en porcelaine de manière qu'il pût être porté ensuite dans un creuset de platine d'une capacité d'environ 50 centimètres cubes. La filtration présentait effectivement plus de difficultés que je ne pensais. L'oxyde cuivreux traversait si facilement les pores du papier à filtrer, même du meilleur, qu'on était obligé de recommencer la filtration à deux ou trois reprises différentes. Avec le papier Berzélius, cependant, j'ai réussi à éviter ce grave inconvénient : ce papier en effet retient entièrement l'oxyde cuivreux, et la rapidité de l'opération est certes encore augmentée de beaucoup lorsqu'on suit le procédé de Missaghi qui consiste à interposer entre le papier et l'entonnoir une petite baguette de verre. J'ajouterai aussi que l'oxyde cuivreux grimpe toujours sur les bords du filtre, et, pour cette raison, j'ai jugé utile de replier de quelques millimètres l'extrémité du filtre vers l'intérieur de l'entonnoir : de cette manière l'oxyde était tout à fait retenu.

Electrolysant le contenu du creuset, j'ai trouvé par différence la quantité d'oxydule, sachant que 10 centimètres cubes de solution de Fehling contenaient 0,1726 de cuivre.

J'ai obtenu les résultats suivants :

	Cu électrolytique	Cu par différence
1re Électrolyse	0,0864 gr.	0,0862 gr.
2e »	0,0860 »	0,0866 »
3e »	0,0866 »	0,0860 »
4e »	0,0860 »	0,0866 »
5e »	0,0880 »	0,0856 »
Moyenne	0,0866 »	0,0860 »

Admettant qu'un équivalent de sucre correspond à 10 équivalents d'oxyde de cuivre, comme on le croyait généralement avant Soxhlet, on aurait dû obtenir 0 gr. 0879 de cuivre par différence. Admettant, par contre, le nombre donné par Soxhlet pour la saccharose avec la liqueur de Fehling diluée, 9,70, on aurait dû obtenir 0,0853. Or, ayant trouvé 0,0860 il en résulte que l'équivalent de la saccharose invertie réduit 9,77 équivalents d'oxyde de cuivre. Je signalerai que j'ai trouvé comme pouvoir réducteur du sucre un nombre supérieur à celui de Soxhlet, ce qui est dû à la supériorité de la méthode suivie.

Il faut envisager encore un autre facteur comme base des calculs : le poids atomique du cuivre. Les divers auteurs ne sont point d'accord sur ce point ; voici du reste les chiffres indiqués par les plus réputés :

Berzelius	63,288	Van der Plaats.	63,33
Erdmann et Marchand	63.46	Boutigny	63,299
Millin et Commailles	63,128	Hampe	63,013
Dumas	63,5	»	63,3176
Clarke	63,17	»	63,3396
Meyer et Seubert	63,18	»	63,150

On emploie le plus souvent les nombres 63. 34 — 63. 2 — 63. 5.

J'ai admis une fois pour toutes. . . . .

Cu = 63. 34.

Les résultats obtenus me semblent si concordants que je n'hésite pas à considérer le procédé décrit comme bon, surtout par la concordance des résultats et une facilité dans les manipulations telle qu'il ne peut conduire à des erreurs pour le résultat final.

Les différences observées ne sont que de quelques décimilligrammes, et, dans un seul cas, on constate un écart maximum arrivant au milligramme. . . . .

. . . .

Toutefois, il m'a semblé que la méthode exposée pouvait présenter quelque cause d'erreur. Comme le liquide électrolyte était mesuré, on pouvait se demander si les quantités prélevées étaient toujours identiques, attendu que des différences, fort minimes il est vrai, pouvaient résulter de la lecture ou de la température. C'est pourquoi je pesai le volume de la liqueur cuprique dans un creuset de platine taré, et j'ai trouvé que :

$$10 \text{ cc. de } CuSO^4 = 10{,}4081 \text{ gr.}$$

Dans les essais suivants, je mettais toujours dans le creuset 10 gr. 4081 de solution. J'ai préparé deux liquides cupriques dont l'un devait servir pour les essais avec la saccharose, et l'autre pour les expériences avec la glucose.

L'électrolyse des deux liqueurs a donné les résultats que voici :

Solution pour la saccharose		Solution pour la glucose	
1re Électrolyse Cu	0,1701 gr.	1re Électrolyse Cu	0,1732 gr.
2e »	0,1701 »	2e »	0,1734 »
3e »	0,1701 »	3e »	0,1734 »
4e »	0,1701 »	4e »	0,1733 »
Moyenne	0,1701 »	5e »	0,1736 »
		Moyenne	0,1734 »

Je signalerai dès maintenant que les écarts dans ces expériences sont tout à fait minimes et ne dépassent pas deux milligrammes.

Les électrolyses furent exécutées en liqueur alcaline avec 10 gr. 4081 (10 centimètres cubes) de solution cuprique et 10 centimètres cubes de solution tartro-alcaline de manière à avoir 20 centimètres cubes de solution de Fehling.

Voici les résultats obtenus :

Solution pour la saccharose		Solution pour la glucose	
1re Électrolyse Cu	0,1697 gr.	1re Électrolyse Cu	0,1734 gr.
2e »	0,1693 »	2e »	0,1734 »
3e »	0,1701 »	3e »	0,1736 »
4e »	0,1701 »	4e »	0,1734 »
5e »	0,1701 »	5e »	0,1732 »
Moyenne	0,1698 »	6e »	0,1734 »
		Moyenne	0,1734 »

Les résultats obtenus en milieu alcalin sont tout à fait concordants entre eux, et concordent également avec ceux que l'on trouve en milieu acide.

J'ai commencé alors les essais avec la glucose et la saccharose. Pour assurer une parfaite exactitude du procédé, la quantité de sucre nécessaire pour chaque essai fut pesée toutes les fois, dissoute dans 10 centimètres cubes d'eau distillée, et invertie avec les précautions mentionnées plus haut. La glucose fut extraite du miel et purifiée par cristallisations répétées dans l'alcool, dans le but de la débarrasser complètement de la lévulose.

Je pensais qu'on pouvait rigoureusement contrôler l'électrolyse en liqueur alcaline par l'électrolyse du précipité redissous. La somme des deux quantités de cuivre devait être égale au cuivre déjà trouvé dans 10 centimètres cubes de solution cuprique. Mais l'électrolyse de l'oxydule n'était pas exempte de difficultés : il est assez difficilement soluble dans l'acide sulfurique, et, en présence d'acide nitrique, l'électrolyse est impraticable pour les raisons indiquées plus haut. J'ai réussi cependant, en dissolvant l'oxydule dans l'acide nitrique, et transformant par évaporation de la dissolution le nitrate en sulfate. De cette manière, je pouvais poursuivre les deux phases de l'opération.

	Liqueur résiduelle de cuivre Cu	Dissolution de l'oxydule Cu	Cu total trouvé	Cu total calculé	Cu total différence
1	0,0822	0,0875	0,1697	0,1701	— 0,0004
2	0,0826	0,0876	0,1702	0,1701	+ 0,0001
3	0,0827	0,0875	0,1702	0,1701	+ 0,0001
4	0,0824	0,0878	0,1702	0,1701	+ 0,0001
Moyenne	0,0825	0,0876	0,1701	0,1701	—

Ayant obtenu 0 gr. 0876 de cuivre dans la dissolution de l'oxydule, on trouve que l'équivalent de sucre inverti correspond à 9. 96 équivalents d'oxyde de cuivre.

L'électrolyse avec la glucose fournit :

Liqueur résiduelle de cuivre Cu		Dissolution de l'oxydule Cu	Cu total		
			trouvé	calculé	différence
1	0,0794	0,0933	0,1727	0,1734	— 0,0007
2	0,0792	0,0940	0,1732	0,1734	— 0,0002
3	0,0794	0,0937	0,1731	0,1734	— 0,0003
4	0,0793	0,0939	0,1732	0,1734	— 0,0002
5	0,0794	0,0936	0,1730	0,1734	— 0,0004
Moyenne	0,0793	0,0937	0,1730	0,1734	— 0,0004

Le nombre trouvé de 0 gr. 0937 de cuivre dans la dissolution de l'oxydule montre que un équivalent de glucose réduit 10.65 équivalents d'oxyde de cuivre, nombre supérieur à celui donné par Soxhlet, c'est-à-dire 10.52. (Liqueur de Fehling diluée de 4 vol.).

Ces résultats concordants permettent de considérer les deux procédés comme constituant une opération analytique sensible pour le dosage des sucres. Le premier est plus court, attendu que la liqueur est toute prête pour l'électrolyse, tandis que, dans le second, on doit redissoudre l'oxydule dans l'acide nitrique, évaporer et tranformer le nitrate en sulfate.

J'ai cru cependant que ce second procédé était susceptible d'être écourté. J'ai cherché à trouver un dissolvant pour l'oxyde cuivreux tel que, tout en donnant un bon électrolyte, il ne pût redissoudre le cuivre pendant l'électrolyse.

Pour que l'oxydule puisse être dissous dans l'acide sulfurique, il faut qu'il soit au préalable peroxydé, et c'est pour cette raison que j'ai tenté de composer ce dissolvant avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique ; ce dernier ne devait remplir d'autre fonction que celle de peroxyder l'oxydule et l'amener dans des conditions favorables pour l'attaque par l'acide sulfurique et sa transformation en sulfate. De cette manière, on aurait évité toutes les opérations décrites résultant de la redissolution de l'oxydule.

Après des tentatives réitérées, j'ai trouvé que le mélange devait être fait dans les proportions suivantes :

3 parties AzO^3H ($d = 1,18$) et 8 parties H^2SO^4 ($d = 1,07$).

Après dissolution de l'oxydule qui peut rester dans le vase même où était faite la précipitation, on verse à chaud 2 ou 3 centimètres cubes de ce mélange acide sur le filtre pour dissoudre le reste du précipité, et de là on reçoit la dissolution directement dans le creuset de platine. Toute cette opération n'exige que peu de minutes et ne donne lieu à aucune difficulté. Après lavage du filtre, les liqueurs filtrées sont soumises à l'action du courant.

Ces premiers essais m'ont convaincu que la méthode était bonne ; mais, avant de me prononcer définitivement, j'ai entrepris une série d'expériences et de recherches qui sont d'ailleurs sur le point d'être terminées et qui feront l'objet d'une nouvelle publication en collaboration avec le docteur E. Mameli Cubeddu.

Recherches sur la détermination du pouvoir réducteur de quelques sucres au moyen de l'électrolyse.

Par MM. **G. Tarulli** et **E. Mameli Cubeddu.**

(*Gazz. Chimica*, Vol. XXVI).

Dans un article précédent, publié par le docteur Tarulli, il était question d'un nouveau mode de dosage des sucres par le moyen de l'électrolyse des sels de cuivre réduits par les sucres ; on décrivait en même temps les premiers essais qui plaident en faveur de la méthode. Poursuivant l'étude de ce problème, nous avons étendu nos recherches à des questions nouvelles et avons obtenu des résultats fort intéressants.

En résumé, nous dirons que l'oxydule fut dissous dans l'acide nitrique, la solution obtenue fut concentrée, traitée par l'acide sulfurique pour éliminer l'acide nitrique et finalement électrolysée. Le cuivre déposé permettait d'évaluer l'oxydule, et, avec la quantité de ce dernier, on pouvait aisément calculer le sucre réducteur.

En même temps, le restant de la liqueur de Fehling soumis à l'électrolyse fournissait un moyen de contrôle : en effet, connaissant la teneur en cuivre de 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, on pouvait calculer par différence l'oxydule, et par conséquent aussi le sucre. Nous ajouterons encore que nous avons cherché à abréger la préparation de la liqueur provenant de la dissolution de l'oxydule. Nous parvînmes à obtenir un dissolvant composé de 3 p. $HAzO^3$ ($d = 1,18$) et 8 p. H^2SO^4 ($d = 1,07$), dissolvant qui est bon électrolyte et ne redissout le cuivre ni pendant l'élec-

trolyse, ni après. L'opération devint ainsi plus simple et il était dès lors indifférent, dans les recherches subséquentes, d'employer tel ou tel des deux procédés pour l'analyse quantitative des sucres. Nous mentionnerons que, dans ces dernières conditions, l'électrolyse doit être faite à froid et non à chaud, parce qu'ainsi on a un rendement plus complet ; en même temps l'opération demande moins de temps : deux heures, tout au plus, sont suffisantes, si l'on a soin, comme il a été dit dans la notice antérieure, d'avoir les piles toujours fraîchement préparées.

Après avoir constaté ainsi l'extrême sensibilité du procédé, nous avons entrepris un certain nombre de recherches que notre procédé nous permettait de soumettre à une vérification expérimentale efficace.

Le pouvoir réducteur des sucres ne peut être dérivé d'une équation chimique complète, mais comme il résulte d'une donnée expérimentale, il variera évidemment avec les conditions différentes de l'expérience.

En effet, Soxhlet et d'autres auteurs ont montré que ces variations sont comprises dans des limites assez grandes, et qu'elles dépendent de différents facteurs parmi lesquels nous mentionnerons surtout la dilution de la liqueur de Fehling, l'excès de cette liqueur, le degré de concentration de la solution saccharine et le temps pendant lequel on fait agir la solution cuprique sur le sucre. Or, si l'on maintient ces dernières conditions, en ne faisant varier que la première, on peut étudier les variations du pouvoir réducteur des sucres dans leur rapport avec la dilution de la liqueur de Fehling.

Guidés par les belles recherches de Soxhlet qui ont laissé des traces ineffaçables, nous avons entrepris cette étude et avons pris en considération les différents sucres isomériques. Nous avons jugé opportun de ne pas suivre les recommandations de Soxhlet quant à la durée : nous avons laissé le récipient sur le bain-marie, non pas cinq minutes, mais vingt minutes, dans le but d'obtenir une réduction plus complète. Nous ajouterons encore que le pouvoir réducteur fut étudié sur différents échantillons d'un même sucre ; ces échantillons furent complètement purifiés à différentes reprises.

Dextrose. — Une première série d'expériences avec un échantillon de glucose donna les résultats suivants :

	Cuivre trouvé	Différence avec la moyenne 0,0905
1	0,0899	— 0,0006
2	0,0910	+ 0,0005
3	0,0904	— 0,0001
4	0,0902	— 0,0003
5	0,0906	+ 0,0001
6	0,0908	+ 0,0003
7	0,0906	+ 0,0001
8	0,0905	± 0,0000
9	0,0906	+ 0,0001
10	0,0902	— 0,0003
11	0,0910	+ 0,0005
12	0,0903	— 0,0002
13	0,0900	— 0,0005
14	0,0904	— 0,0001
Moyenne	0,090464	

Ces nombres donneraient comme pouvoir réducteur de la glucose 10,28, nombre supérieur à celui trouvé par Soxhlet, la liqueur de Fehling étant diluée de 4 vol.

Mentionnons encore que la différence entre les diverses opérations est fort minime ; l'écart maximum est de 0 gr. 0003 de glucose, ce qui constitue une erreur tout à fait négligeable.

Un second échantillon de glucose donna :

	Cuivre réduit	
	en sol. normale	en sol. diluée
1	0,0942 gr.	0,0934 gr.
2	0,0949 »	0,0929 »
3	0,0946 »	0,0943 »
4	0,0940 »	0,0937 »
5	0,0947 »	0,0939 »
6	0,0949 »	0,0920 »
Moyenne	0,09455 »	0,093533 »
Pouvoir réducteur correspondant	10,748 »	10,632 »

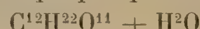
Ces résultats confirment le fait que la dilution de la liqueur de Fehling diminue le pouvoir réducteur de la glucose. Cette diminution cependant est moindre que celle trouvée par Soxhlet, comme il résulte au tableau suivant :

	Pouvoir réducteur		Différence
	en sol. normale	en sol. diluée	
Soxhlet	10,52	10,11	0,41
Tarulli et Mameli	10,748	10,632	0,116

Lactose. — Soxhlet a trouvé pour la lactose un pouvoir réducteur égal à 7,40 qui pouvait rester constant même en solution diluée. Nos expériences, par contre, démontrent que le pouvoir réducteur de la lactose augmente avec la dilution de la liqueur de Fehling. En voici la preuve :

	Cuivre réduit	
	en sol. normale	en sol. diluée
1re Électrolyse	0,0640 gr.	0,0756 gr.
2e »	0,0633 »	0,0750 »
3e »	0,0638 »	0,0754 »
4e »	0,0636 »	0,0750 »
5e »	—	0,0755 »
Moyenne	0,063675 »	0,0753 »
Pouvoir réducteur correspondant	0,7238 »	0,8559 »

En présence de ces variations dans le pouvoir réducteur de la lactose obtenu jusqu'ici tant en solution normale qu'en solution diluée, l'opinion de quelques auteurs, admise par Tollens (1), est plus acceptable en tant qu'ils considèrent que puisque deux molécules de lactose



$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

réduisent autant d'oxyde de cuivre que trois molécules de dextrose, il est préférable de doubler la formule



$$C^{24}H^{44}O^{22} + 2H^2O. \ (2)$$

Mais ce seul fait ne suffirait pas pour faire accepter cette conclusion.

Galactose. — L'échantillon employé fut désséché à 130°. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Cuivre réduit	
	en sol. normale	en sol. diluée
1re Électrolyse	0,0884 gr.	0,0896 gr.
2e »	0,0872 »	0,0904 »
3e »	0,0876 »	0,0908 »
4e »	0,0878 »	0,0889 »
5e »	0,0890 »	0,0884 »
Moyenne	0,0880 »	0,08962 »
Pouvoir réducteur correspondant	1,0003 »	1,0187 »

Donc, par la dilution de la liqueur de Fehling, le pouvoir réducteur de la galactose augmente, contrairement à ce qu'a trouvé Soxhlet :

	Pouvoir réducteur		Différence
	en sol. normale	en sol. diluée	
Soxhlet	9,80	9,40	+ 0,40
Tarulli et Mameli	10,003	10,184	+ 0,184

(1) Tollens. — (Trad. Bourgeois). *Les hydrates de Carbone.* Paris 1896, p. 142.
(2) Herzfeld. — *Lieb. Ann.* CXXX p. 219.

Maltose. — Echantillon très pur désséché à 100°. Le pouvoir réducteur de la maltose trouvé par Soxhlet (6,09) est inférieur à celui que nous avons obtenu.

	Cuivre réduit	
	en sol. normale	en sol. diluée
1re Électrolyse	0,0766 gr.	0,0746 gr.
2e »	0,0767 »	0,0734 »
3e »	0,0360 »	0,0662 »
4e »	0,0762 »	0,0680 »
Moyenne	0,066375 »	0,07055 »
Pouvoir réducteur correspondant	0,8682 »	0,8020 »

D'après Soxhlet, le pouvoir réducteur de la maltose augmenterait avec la dilution de la liqueur de Fehling. Nous avons cependant trouvé le contraire, et, quoique les essais avec la maltose eussent présenté certaines difficultés à cause de son pouvoir hygroscopique (c'est peut-être cette cause qui a empêché une parfaite concordance des résultats), nous avons néanmoins la certitude que, somme toute, nos résultats sont plus conformes à la réalité.

L'ensemble de toutes ces expériences n'a d'autre but que de déterminer le pouvoir réducteur des sucres d'une manière plus certaine qu'on ne l'a fait jusqu'à présent. Nous nous réservons de tirer des conclusions ultérieures, confirmées par de nouvelles expériences, quand nous aurons terminé, comme c'est notre intention, une étude complète sur différents cas de stéréo-isomérie des hydrates de carbone. Nous étendrons cette étude, non seulement aux saccharides et aux disaccharides, mais aussi aux polysaccharides. Nous avons toujours trouvé un pouvoir réducteur des sucres supérieur à celui indiqué par Soxhlet, ce qui est dû à la nouvelle méthode d'analyse quantitative.

Portant notre attention sur une autre question, nous avons voulu démontrer un fait important que Soxhlet et Brumme avaient entrevu et affirmé, mais qui n'a pas été vérifié expérimentalement. Ces auteurs conseillent de verser en une seule fois la solution saccharine dans la solution cupro-alcaline pour avoir une réduction de l'oxydule plus complète, parce que les premières portions de sucre se trouvant en présence d'un grand excès de sel de cuivre réduisent plus que les suivantes. Ce phénomène dû à l'influence des masses a été étudié par nous. Nous avons additionné une même quantité de liqueur de Fehling (20 centimètres cubes), successivement de 2 centimètres cubes, de 4 centimètres cubes, de 6 centimètres cubes et de 8 centimètres cubes de la même solution de glucose qui avait servi pour les essais précédents.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous :

	Solution saccharine en Cu			
	2	4	6	8
1re Électrolyse	0,0210 gr.	0,0420 gr.	0,0600 gr.	0,0805 gr.
2e »	0,0214 »	0,0424 »	0,0612 »	0,0805 »
3e »	0,0216 »	0,0420 »	0,0604 »	0,0800 »
4e »	0,0219 »	0,0425 »	0,0604 »	0,0798 »
5e »	0,0215 »	0,0422 »	0,0604 »	0,0792 »
Moyenne	0,02148 »	0,04222 »	0,0604 »	0,0800 »
Pouvoir réducteur correspondant	12,208 »	11,999 »	11,443 »	11,367 »

Ces résultats prouvent à la dernière évidence que les premières portions de glucose qui viennent en contact avec la liqueur de Fehling réduisent plus activement que les suivantes. et l'on constate de plus dans ce phénomène une certaine régularité. En effet, réunissons les pouvoirs réducteurs qui viennent d'être obtenus, comprenons-y également le pouvoir réducteur trouvé précédemment pour 10 centimètres cubes de solution saccharine, et nous aurons :

Solution saccharine	Pouvoir réducteur
2cc	12,208
4	11,999
6	11,443
8	11,367
10	10,748

Comme on le constate, le pouvoir réducteur va en diminuant progressivement.

Nous mentionnerons encore, sans vouloir nous y arrêter longtemps, la voie parcourue et les résultats obtenus avec une autre méthode de dosage des sucres que nous avons entreprise en même temps que cette étude. Nous voulons parler de la précipitation du cuivre par les métaux De nombreux essais ont été faits avec le zinc et le cadmium ; mais cette méthode présente des difficultés dans son exécution et conduit à des résultats tout à fait inexacts.

Dosage de traces de plomb dans le sucre et les masses cuites.

Par **M. Kollrepp.**

(*N. Zeits. für Rub. Zuck, Ind.* XXXVIII, 126).

Wohl a montré que l'on pouvait doser colorimétriquement le plomb dans les produits sucrés. (*N. Zeits. für Rub. Zuck. Ind.* t. XXXVIII, p. 8) lorsque les solutions étaient incolores ; il se fonde sur l'insolubilité du sulfure de plomb, bien plus grande dans les solutions sucrées que dans l'eau, et permettant de reconnaître par suite des quantités de plomb plus petites que dans les eaux. Ce procédé n'est pas certain avec les solutions sucrées colorées ou contenant du cuivre.

Beaucoup de méthodes ont été proposées pour ce dosage du plomb, notamment l'incinération et la recherche du plomb dans les cendres. Ceci n'est guère pratique, parce que le platine serait attaqué par le plomb, et qu'il faudrait opérer au moins sur 500 grammes de sucre. D'ailleurs, l'acide sulfhydrique précipite complètement ce plomb, même en présence d'un énorme excès de sucre ; mais le sulfure de plomb est à l'état colloïdal, et ne se dépose pas. même après plusieurs jours de repos ; on peut l'entraîner en ajoutant à la solution un mélange d'alumine précipitée et de cellulose. On peut alors filtrer à la trompe. On peut employer aussi l'albumine au même usage.

On opère de la façon suivante ; on dissout 500 à 1 000 grammes de produit sucré de façon à faire une solution à 30-40 $^0/_0$ et un courant de H^2S est amené dans la solution pendant une demi-heure. On laisse reposer trois heures. On fait alors dissoudre un blanc d'œuf dans l'eau, avec deux gouttes d'éther, et on amène à 200 centimètres cubes ; 10 à 25 centimètres cubes de cette solution sont introduits dans le liquide sucré ; on emploie en tout cas une quantité d'albumine suffisante pour clarifier complètement le liquide, et, si la solution sucrée est alcaline, on commence par la neutraliser à l'acide acétique.

Après l'addition d'albumine, on fait bouillir, on filtre à la trompe et on lave à l'eau saturée de H^2S ; on sèche et on incinère dans un creuset de porcelaine ; les cendres comprennent surtout Fe^2O^3, CaO de l'alumine et de la silice. Pour éliminer l'acide sulfurique, on humecte les cendres d'eau, on les saupoudre de carbonate de soude, on chauffe au rouge faible, et lave après refroidissement jusqu'à cessation de toute réaction d'acide sulfurique ; on sèche et incinère de nouveau le résidu resté sur le filtre, et qui contient tout le plomb. Les nouvelles cendres sont mises à digérer une demi-heure avec AzO^3H, concentré et chaud pour dissoudre le plomb qui pourrait se trouver à l'état de ferrite. On évapore AzO^3H presqu'à sec, ajoute de l'eau et filtre ; le filtrat traité par H^2S laisse précipiter le cuivre et le plomb avec du soufre. On grille ce précipité et on dose le plomb comme d'habitude à l'état de sulfate de plomb ; le sulfate de cuivre est enlevé par lavage à l'alcool.

De nombreux essais ont montré que la présence du plomb était presque constante dans tous les sucres de raffinerie et dans les masses cuites. La quantité de plomb varie de 0,45 à 3,7 milligrammes par kilogramme de sucre.

Le plomb provient des soudures d'appareils en cuivre, des conduites en plomb qui amènent l'acide sulfureux, etc. Comme Wohl l'a indiqué, un seul traitement à la chaux, puis à l'acide carbonique suffit à éliminer complètement ce plomb des sucres amenés en raffinerie.

Procédé Ranson.

Par **M. A. Vivien.**

(*Bulletin Association des chimistes*, 14e année, p. 1073).

Les procédés Ranson ont pour but de décolorer et d'épurer ; ils s'appliquent en sucrerie et en raffinerie. On opère de deux manières : 1° On commence par oxyder les matières organiques en employant de l'eau oxygénée pure, préparée au moyen d'acide phosphorique et d'acide sulfurique pour que l'eau oxygénée n'apporte pas de sels de baryum solubles. On traite ensuite par un corps avide d'oxygène, sulfite ou hydrosulfite, acide sulfureux ou hydrosulfureux ; 2° On commence par l'acide hydrosulfureux à l'état naissant ; puis on continue par l'eau oxygénée qui peroxyde les sulfites formés et les matières organiques attaquables par l'oxygène.

L'eau oxygénée, si elle était employée en excès, agirait sur le sucre et formerait du glucose, de l'acide lactique, etc.

En opérant méthodiquement, il ne reste dans les liquides traités aucune trace des réactifs employés, il se précipite uniquement du sulfate de baryte provenant de la baryte et de l'oxyde de zinc combiné à certaines matières organiques, et provenant du zinc que sert à préparer l'acide hydrosulfureux.

Application en sucrerie. — Les sirops et égouts devant former la masse cuite premier jet sont traités dans des bacs à sulfitation ordinaire par l'acide sulfureux à neutralité, puis filtrés ; la majeure partie du sulfite de chaux est ainsi éliminée, ce qui produit une augmentation du coefficient salin et du quotient de pureté.

Les sirops, à 45° de température, sont envoyés dans des bacs à sulfitation munis d'agitateurs et additionnés d'eau oxygénée « Ranson » en quantité déterminée pour transformer les sulfites en sulfates. Les sirops sont alors sulfités une deuxième fois pour avoir une acidité libre en acide sulfureux de 0 gr. 5 à 5 grammes par litre suivant les sirops, puis additionnés de 10 à 50 grammes de poudre de zinc par hectolitre, et agités énergiquement pendant quinze à vingt minutes. Il se forme de l'acide hydrosulfureux et du sulfite de zinc. Cet acide hydrosulfureux détruit 90 à 95 % de la matière colorante, précipite une certaine quantité de matières azotées et diminue beaucoup la viscosité de la masse.

On chauffe à 75°, neutralise par la baryte ou mieux le sucrate de baryte ; avec des betteraves saines, on peut rester légèrement acide et économiser en baryte.

Dans le cas de la cuite acide, les égouts provenant du turbinage sont neutralisés par la baryte ou le sucrate de baryte, ou soumis au traitement alcalin Ranson. Dans ce traitement, les égouts étendus à 30° Baumé sont additionnés de baryte ou de sucrate pour avoir une alcalinité de 1 gramme à 1 gr. 5 en chaux par litre, puis sulfités de façon à descendre l'alcalinité à 0,5 ou 1 gramme par litre, additionnés de 10 à 50 grammes de poudre de zinc et agités vigoureusement, la température étant de 45 à 50°. Il se forme des hydrosulfite qui décolorent et épurent le sirop ; des sels organiques de baryte et de zinc sont précipités, ainsi que des matières colorantes et visqueuses. Enfin, on ajoute une quantité calculée d'eau oxygénée pour transformer en sulfates tous les sulfites et hydrosulfites, on chauffe à 95° et on filtre.

Les égouts peuvent être cuits en grains directement.

Les masses cuites premier jet obtenues par ce procédé ont une réaction légèrement alcaline ; l'acidité de sirop due aux acides organiques et à l'acide sulfureux disparaît pendant la cuite dans les eaux de condensation, ce qui produit encore une épuration.

Résultats d'analyses :

Par hectolitre	Premier jet		Deuxième jet du procédé Ranson	
	avant traitement	après traitement acide	Égouts du sirop avant 2e traitement	Égouts du sirop après 2e traitement
Sucre	51,92 kg.	51,92 kg.	50,60 kg.	50,60 kg.
Glucose	0 —	0 —	0 —	0 —
Cendres	2,52 —	2,42 —	6,75 —	6,11 —
Matières organiques	3,96 —	3,13 —	10,05 —	8,62 —
Pureté	88,90 —	90,34 —	75,52 —	77,45 —
Coefficient salin	20.60 —	21,45 —	7,49 —	8,28 —
Décoloration	type	85 —	type	40 —
Réaction	alcaline	acide	alcaline	alcaline
Alcalinité en chaux	—	—	0,022	0,089
Fluidité	100	130	100	122

Le prix de revient du procédé se calcule en comptant l'eau oxygénée (à cinq volumes) à 5 francs les 100 kilogrammes, le soufre à 18 francs, la poudre de zinc à 36 francs les 100 kilogrammes. On arrive d'après ces bases, pour ce travail premier jet, aux chiffres suivants par hectolitre de sirop à 25° B.

Soufre 0,150 kg. à 18 francs	0,027
Zinc 0,050 — à 36 —	0,018
Eau oxygénée 2 litre à 5 francs	0,10

Soit 0 fr. 145, ou environ 0 fr. 20 par 100 kilogrammes de sucre premier jet.

Les avantages du procédé sont :

1° Augmentation du rendement en sucre, environ 5 kilogrammes par tonne de betterave.

2° Diminution de la quantité de mélasse (environ 10 kilogrammes par tonne de betteraves).

3° Possibilité d'obtenir des sucres extra susceptibles d'être vendus avec primes à l'exportation.

Application du procédé Ranson en raffinerie. — On peut opérer de deux manières :

A. — En employant le traitement oxydant, c'est-à-dire quand on se sert de l'eau oxygénée en premier lieu — les sirops sont alcalinisés par la baryte ou, à défaut, par le carbonate de soude, additionnés d'eau oxygénée Ranson et malaxés pendant deux heures à 40-50°. On emploie un excès d'oxygène pour avoir une décoloration aussi complète que possible ; on enlève cet excès par l'acide hydrosulfureux produit au sein même du liquide par un hydrosulfite de baryum ou d'aluminium tout préparé, on ajoute un léger excès d'acide hydrosulfureux pour utiliser l'action

décolorante propre de ce corps, et on détruit exactement l'excès par une quantité d'eau oxygénée calculée d'après un titrage à l'iode et à l'amidon. On réchauffe à 75-80° et on filtre.

B. — On emploie d'abord l'acide hydrosulfureux. Les clairces sont traitées par SO^2 de façon à contenir environ 1 gramme SO^2 par litre, la température étant 40-50°. On ajoute 25 à 30 grammes de poudre de zinc par hectolitre et on malaxe pendant une demi-heure. On neutralise l'acide hydrosulfureux par une quantité déterminée de baryte ; les sulfites et hydrosulfites de baryum se précipitent en partie. On peut réchauffer les sirops, les filtrer et n'ajouter que la dose d'eau oxygénée nécessaire pour les sels oxydables solubles, ou bien ajouter l'eau oxygénée sans filtrer, ce qui augmente la quantité d'eau oxygénée à employer. Dans les deux cas, un titrage à l'iode et à l'amidon indique exactement la dose d'eau oxygénée à ajouter. Finalement, on réchauffe à 75-80° et on filtre.

La pureté et le coefficient salin sont relevés, et la décoloration atteint 75 %, comme le montrent les analyses suivantes :

Par hectolitre	Belle clairce		Clairce à cuire	
	initiale	après Ranson	initiale	après Ranson
Sucre	69,050 kg.	66,050 kg.	54 kg.	54 kg.
Glucose	0,095 —	0,095 —	0,150 kg.	0,150 kg.
Cendres	0,164 —	0,160 —	0,235 —	0,220 —
Matière organique	0,222 —	0,158 —	1,820 —	1,380 —
Pureté	99,28 —	99,38 —	76,07 —	96,87 —
Coefficient salin	402,80 —	412,81 —	219,78 —	245,45 —
Décoloration	type	78 —	type	75
Alcalinité	trace	trace	trace	trace

Le prix de revient du traitement est d'environ 15 centimes par 100 kilogrammes de sucre entrant en fonte.

Le procédé Rauson comprend enfin la production de plaquettes de la façon suivante :

La masse cuite, bien blanche, est coulée dans des caisses à fond mobile, munies de séparations et de réglettes permettant l'obtention de plaquettes d'épaisseurs voulues. — Les caisses remplies restent douze heures à 35-37°. Après solidification, on enlève le fond et on pose sur des tables à claircer avec une clairce très fine. Une sucette aspire le sirop, de sorte qu'après huit heures on peut démouler, et après vingt-quatre heures de lavage on peut casser et livrer.

Ce procédé très rapide permet de pratiquer le raffinage en fabrique de sucre, et en deux jours seulement. C'est un avantage important du procédé Ranson.

Le procédé Ranson à la sucrerie de Flavy-le-Martel.

Par **M. Dupont.**

(*Bull. Ass. des Chim.*, 14e année, no 7).

Ce procédé, tel qu'il est essayé aujourd'hui, ne ressemble plus guère au procédé primitif ; il consiste essentiellement à décolorer les sirops par l'action combinée et successive de l'eau oxygénée, de l'acide sulfureux, et des hydrosulfites en faisant intervenir encore la baryte, la poudre de zinc et l'acide phosphorique. On opère indifféremment, soit en travail alcalin, soit en travail acide.

1° *Travail alcalin.* — Les sirops sont d'abord refroidis à 40-50°, puis alcalinisés par l'hydrate de baryte à raison de 100 à 250 grammes de baryte par hectolitre.

On sature par SO^2 jusqu'à 0,4 à 0,5 d'alcalinite en CaO, on ajoute de la poudre de zinc, on chauffe à 75-80° et on filtre. On ajoute ensuite de l'eau oxygénée rendue acide par l'acide phosphorique, mais dont l'acide est neutralisé par la baryte, au moment de l'emploi. L'eau oxygénée a pour but de changer des sulfites solubles en sulfates. On chauffe enfin à 75-80° et on filtre.

2° *Travail acide.* — Les sirops refroidis à 50° sont sulfités jusqu'à une alcalinité de 0,3 à 6,6 de CaO par litre, et additionnés d'eau oxygénée saturée par la baryte pour changer les sulfites en sulfates. On traite de nouveau par SO^2 jusqu'à une acidité de 1 gramme SO^2 par litre. On ajoute de la poudre de zinc, qui réagit sur SO^2 pour donner de l'acide hydrosulfureux ; on chauffe à 70-75° et on filtre.

Ce procédé produit, dit-on, une décoloration très forte due à l'acide hydrosulfureux. La masse cuite, vue par M. Dupont à Flavy-le-Martel, et qui n'avait pas été du reste traitée par l'eau oxygénée, ne lui paraît pas supérieure à celles obtenues par les procédés ordinaires à l'acide sulfureux ; elle a la composition suivante :

Sucre %	84,82
Eau	2,92
Matières organiques	4,45
Pureté	88,77
Quotient salin	29,09
Alcalinité en CaO	0,08
Chaux totale	0,14

Le rendement aux turbines.

Par **M. Prinsen-Geerligs.**

(*Sugar Cane*, 1897, p. 246).

Sous le même titre, j'ai publié dans les Archives de l'Industrie Sucrière à Java un article conduisant à la conclusion suivante : La quantité de cristaux existant dans une masse cuite premier jet est toujours sensiblement la même ; environ 65 %. Mais le rendement de la turbine varie beaucoup, et il est plutôt inférieur avec des masses cuites provenant de bons jus. La raison en est que le sucre cristallise en plus grande quantité d'une liqueur mère impure, et que les cristaux formés sont plus petits quand la masse cuite renferme une forte proportion de glucose. Une forte proportion du sucre sera donc en grains très fins, qui traverseront les toiles des turbines. Cet égout sera visqueux, et l'on perdra encore du sucre en clairçant. La dimension des cristaux est donc le point important à considérer pour le rendement à la turbine, et il faut chercher à rendre maximum la quantité de sucre récupérable.

Dans mon premier article, j'ai démontré que la solubilité du sucre dans les liqueurs mères dépendait surtout de la proportion relative de glucose et de cendres, et que cette proportion ne pouvait être changée ni par la cuite, ni par le turbinage ; mais la quantité d'eau existant dans la masse cuite peut être modifiée et, par conséquent aussi, la quantité absolue de sucre restant dissous. — Donc, en diminuant le plus possible la teneur réelle en eau des masses cuites, et en favorisant la formation de cristaux de dimensions convenables, on pourra porter au maximum le rendement à la turbine. Quand on opère la cuite à la façon habituelle et que la masse cuite est travaillée telle quelle, la dimension des cristaux reste la même que dans la chaudière : et, comme la teneur en eau est pratiquement inférieure à 6-8 %, la dimension du grain est le seul caractère qui permette d'apprécier le rendement en premier jet ; si l'on emploie au contraire l'un des nombreux procédés existants pour la cuite ou la cristallisation, on pourra réduire beaucoup la teneur en eau, et agir ainsi sur le rendement, aussi bien par l'eau restante que par la grosseur des cristaux.

La présence d'une forte dose de glucose fait que les cristaux sont plus petits et se forment plus lentement. Dans les conditions ordinaires, la masse cuite, en quittant la chaudière, renferme une assez forte proportion de sucre en solution saturée, tendant à cristalliser, et cela d'autant plus que la solubilité est moindre à 30° qu'à 60°. Si la cristallisation se fait par simple refroidissement, il y a grande chance qu'il se forme des cristaux très petits, quelque procédé que l'on ait employé dans la cuite. Il n'en est pas de même si le refroidissement est ralenti et la masse agitée lentement, parce qu'alors la solution saturée de sucre est constamment en contact avec des cristaux déjà formés, ce qui augmente la dimension de ceux-ci au lieu d'en créer de nouveaux qui ne seraient pas retenus à la turbine.

Pour les masses cuites pures, la différence de rendement par refroidissement en repos ou en mouvement est faible ; il cristallise une plus grande quantité de sucre pendant la cuite des masses pures, et moins dans le refroidissement. Celui qui se forme en se refroidissant a une tendance à fournir des cristaux plus gros que dans le cas des masses cuites impures. Toutes les méthodes nouvelles comportent l'introduction dans la chaudière, à la fin de la cuite, d'égouts ou sirops préparés d'une manière ou de l'autre ; par suite, la cristallisation après la cuite et en présence de liqueurs mères impures va devenir la règle. Il faut donc surtout s'occuper des masses cuites impures et de la cristallisation du sucre dans des milieux contenant beaucoup de glucose.

Un bon exemple de la façon dont le refroidissement peut influer sur la dimension du grain et sur le rendement au centrifuge est fourni par le tableau suivant, résultant des essais faits sur quatre masses cuites tout à fait semblables, cuites de la même manière, trois d'entre elles ayant été refroidies en repos, et une en mouvement :

	Masse cuite				
	Sucre	Glucose	Cendres	Eau	Pureté
En repos nº 1	74,1	11,08	1,54	9,02	81,4
— nº 2	78,9	8,99	1,16	7,76	85,32
— nº 3	79	8,47	1,15	7,82	85,72
En mouvements nº 4	77	9,62	2,51	7,49	83,45

Sirop					Cristallisé	Rendement	Perte p. 100 de sucre
Sucre	Glucose	Cendres	Eau	Pureté			
32,9	28,59	3,91	23	42,8	61,62	51,51	16,40
33,7	28,12	3,65	24,5	44,6	68,22	58,81	13,79
32,9	27,52	3,72	26,1	44,6	69,09	55,28	19,88
35,3	26,54	6,70	22,9	46,4	64	64	0

Dans ce tableau, les nombres indiqués pour le sirop se rapportent non aux égouts, mais au sirop qui était interposé entre les cristaux de la masse cuite et représentent, par suite, la liqueur mère dans laquelle les cristaux se sont formés.

La masse cuite la plus pure n° 3 contient un peu plus de cristallisé que 2, mais l'écart est faible, tandis que le rendement à la turbine est le plus avantageux pour le n° 2 ; on voit donc qu'une masse cuite impure peut, comme nous l'avons dit, fournir un rendement plus élevé que la masse pure.

Quant aux écarts considérables, constituant les pertes fournies par la cristallisation en repos par rapport à celle en mouvement, ils ne dépendent évidemment pas de la quantité de cristallisé, mais de la dimension des cristaux.

Cette conclusion est confirmée par les essais faits à l'usine de Kadhipaten, où les masses cuites arrivent de la chaudière sans grains et sont refroidies en mouvement ; tous les cristaux se forment donc par refroidissement ; on pourra comparer avec les résultats obtenus à la même usine en refroidissant des masses cuites en repos.

Le sirop ou les égouts sont cuits de la façon habituelle, puis coulés dans un appareil de Huch, et refroidis avec un léger mouvement continu, le refroidissement étant de 1/2 degré par heure et durant trois jours. Après ce temps, la masse cuite est turbinée. Comme la masse cuite n'est pas pesée, et que l'on ne peut déterminer directement le rendement de la masse cuite sirupeuse, on est obligé de le calculer à l'aide du coefficient de pureté de l'égoût obtenu en turbinant cette masse.

L'égout avait une pureté de 58 à 60. Elle devient seulement 49 à 51 ; c'est-à-dire que la pureté du premier égout est devenue à peu près égale à celle que l'on obtenait auparavant pour les égouts de deuxième jet. Cela s'explique, parce que, le traitement à la cuisson ayant été le même, la composition de l'égout est la même, abstraction faite du sucre, et que, dans le refroidissement en repos, l'égout a dissous une certaine quantité de cristaux trop petits pour que la turbine les retienne.

La cristallisation en mouvement n'augmente pas la quantité de cristallisé, mais elle fournit des cristaux plus volumineux retenus par la turbine.

CONCLUSIONS

La cristallisation n'est provoquée que pour une faible part par le refroidissement ; la masse cuite sirupeuse constitue une solution sarsaturée de sucre ; et, aussitôt qu'elle est coulée de la chaudière, elle passe à un état semi liquide. La sursaturation cessant pendant le refroidissement, le mouvement provoque simplement l'accroissement des cristaux par le sucre contenu dans l'égout,

Le procédé qui paraît le meilleur est de concentrer la masse autant que possible en chaudière, de lui ajouter un peu de sirop saturé à la température ordinaire, et chaud, de façon à éviter un refroidissement brusque. La quantité de sirop à ajouter est d'environ 5 °/₀ de la masse cuite ; ce sirop permet de faire couler la masse cuite hors de la chaudière, et si l'on a gagné seulement 1,25 °/₀ d'eau, cela permet d'obtenir 2,5 °/₀ de sucre cristallisé en plus, et sans difficulté.

Si, au contraire, la masse cuite étant très serrée, on la dilue avec une forte dose de sirop, ou bien si, ayant ajouté le sirop à la fin de la cuite, quand les grains sont formés, on fait cuire de nouveau, on a le choix entre un sirop chaud, saturé à la température ordinaire, (en ce cas le sirop dissout les grains déjà formés) et un le sirop saturé à haute température ; et alors, on n'attaque pas les grains, mais la cristallisation a lieu dans un milieu très impur, et l'on risque d'avoir des grains trop petits par refroidissement. Il faut donc, ou bien turbiner chaud, ou bien effectuer le refroidissement de façon à avoir des grains récupérables à la turbine.

Les procédés de cristallisation nouveaux sout nombreux ; ils peuvent être divisés en deux groupes :

1° La masse cuite est diluée avec du sirop concentré, et le tout coulé dans des appareils pour la cristallisation en mouvement.

2° Le sirop ajouté à la masse cuite a été préparé à part, de façon à éviter toute saturation et la cristallisation a lieu presque uniquement dans la chaudière.

On se contentera d'exposer les méthodes les meilleures, et d'indiquer leurs relations avec les facteurs principaux du rendement à la turbine.

NOTICES DIVERSES

Etude chimique sur les falsifications du sumac et moyens de les reconnaître.

Par M. Spica.

(*Gazz. chim.*, 12 février 1897).

L'industrie des sumacs, si florissante en Sicile, traverse depuis quelques années une crise dont les causes sont multiples, ce à tel point que l'agriculture tire à peine un petit bénéfice de la culture de cette plante, jadis si rémunératrice. Cette décadence naturelle est actuellement aggravée encore par la fraude exercée par les commerçants qui envoient à l'étranger, en lieu et place de sumac un véritable mélange composé de feuilles tannifères et d'une petite quantité de sumac. Cette spéculation malhonnête s'exerce surtout sur une vaste échelle quand le produit est exporté sous forme de poudre.

Ce sont généralement les feuilles du tamaris (Tamaria Africana) et celles du lentisque (Pistacia Lentiscus) qui sont employées pour cette spéculation déloyale. Ces plantes croissent à l'état sauvage dans presque toutes nos contrées, et le lentisque, notamment, est abondamment répandu en Tunisie et en Algérie, d'où il est exporté en quantités considérables et à un prix très minime.

Depuis plusieurs années, cette spéculation a malheureusement envahi notre marché, circonstance qui a eu pour résultat une diminution progressive des demandes de l'étranger.

Le ministère de l'agriculture, toujours plein de sollicitude pour le sort de notre commerce, inquiet de cet état de choses, invita, il y a environ un an, les stations agricoles du royaume à rechercher les moyens permettant de déceler les falsifications du sumac. La station agricole de Palerme fut également invitée à prendre part à ces études, et j'ai commencé avec le directeur de cette station, le professeur Olivieri, des recherches dans différentes directions.

L'étude purement chimique nous a fourni des résultats presque identiques, aussi bien avec le sumac qu'avec le tamaris et le lentisque ; l'étude morphologique nous donna quelques résultats positifs, soit dans la structure des feuilles des trois plantes en question, soit dans la présence de poils spéciaux pour quelques-unes d'entre elles. Mais, en résumé, nous ne sommes pas arrivés à des résultats satisfaisants et pratiques, si l'on envisage les difficultés qui sont inhérentes aux recherches microscopiques de ce genre.

Autant que je sache, les autres établissements qui entreprirent l'étude des falsifications du sumac n'ont pas eu à enregistrer des résultats plus heureux.

Incité par la gravité du problème, j'ai voulu continuer ces recherches pour mon propre compte. Maintenant qu'elles sont terminées, je les livre à la publicité, parce que je crois être arrivé à des résultats dignes d'attention.

Je dirai dès maintenant que la méthode trouvée se base sur une réaction colorée, et qu'elle permet de décider, dans l'espace d'une heure, si un échantillon de sumac est falsifié ou non, et, dans l'affirmative, à combien d'unités pour cent s'élève la falsification, qu'il s'agisse d'addition de lentisque ou de tamaris.

A côté de cette réaction que je décrirai en détail dans la suite, le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl et l'analyse des cendres de l'échantillon à examiner nous permettent de conclure à la présence ou à l'absence d'une substance étrangère.

Comme on le conçoit aisément, l'exécution de ces deux dernières déterminations exige un certain temps, et dès lors la méthode basée sur les résultats obtenus n'est pas aussi expéditive qu'on pourrait le désirer.

Les expériences que j'ai faites dans cette voie me montrèrent que le sumac renferme une quantité d'azote oscillant toujours entre certaines limites pour des échantillons de diverses contrées et de provenance variable. J'ai fait ces essais sur des échantillons absolument authentiques et sur lesquels je ne peux avoir aucun doute.

J'en dirai autant des échantillons de lentisque et de tamaris. Dans le tableau I, je consigne la quantité d'azote pour cent de différents échantillons de sumac, de tamaris et de lentisque.

Le procédé d'attaque des feuilles en celui de Kjeldahl, et la distillation de l'ammoniaque est opérée suivant la méthode Schlœsing, en recueillant le distillat dans une solution d'acide décinormale.

TABLEAU I

QUANTITÉS D'AZOTE DÉTERMINÉES PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL P. 100 PARTIES DE FEUILLES

Numéros	Sumac	Tamaris	Lentisque
1	0,98	1,48	1,47
2	0,87	1,89	1,61
3	0,98	1,96	1,70
4	0,90	1,70	1,60
5	0,89	1,59	1,59
6	0,95	1,99	1,90
7	0,88	1,75	1,95
8	0,91	1,60	1,60
9	0,91	1,89	1,75
10	0,90	1,71	1,80
11	0,87	1,90	2,01
Moyenne	0,9127	1,7690	1,6345

Ces chiffres montrent que l'azote du sumac oscille entre un minimum de 0,87 et un maximum de 0,98 %; la quantité d'azote du tamaris se trouve entre 1,48 et 1,99 et, enfin, celle du lentisque, entre 1,47 et 2,01 %. Il en résulte que les quantités d'azote sont à peu près les mêmes pour le tamaris et le lentisque, tandis que celle du sumac est sensiblement la moitié moindre. Ces données permettent de dire que tous les échantillons de sumac à plus de 1 % d'azote organique sont additionnés de tamaris ou de lentisque. Du moins, cette déduction est exacte pour les échantillons que j'ai examinés, et qui, provenant de différentes contrées, seraient d'une garantie suffisante pour permettre de généraliser le cas.

Les conclusions que l'on peut tirer du tableau II ne sont pas sans intérêt non plus. J'y ai consigné les résultats de l'analyse des cendres du sumac, du tamaris et du lentisque, les chiffres étant rapportés aux produits commercialement secs.

TABLEAU II

CENDRES FOURNIES PAR 100 PARTIES DES FEUILLES

Désignation	Sumac 6,60	Tamaris 12,40	Lentisque 5,40
	Composition de 100 parties des cendres		
Résidu insoluble et silice	24,05	37,10	6,20
Chaux	29,95	8,53	25,30
Anhydride sulfurique	4,67	20,139	5,218
Magnésie	6,25	9,368	5,760
Oxyde ferrique et alumine	7,15	7,400	7,410
Anhydride carbonique	12,60	1,130	13,750
Anhydride phosphorique	3,344	1,1134	4,021
Chlore	3,101	4,4050	5,321
Potasse	6,305	7,950	14,604
Soude	2,004	2,630	12,176
Pertes	0,576	0,2346	0,240
	100,000	100,0000	100,000

Ces chiffres montrent que la quantité de cendres est peu différente pour le lentisque et le sumac, tandis que pour le tamaris elle est à peu près le double.

Comparées aux cendres du sumac et du lentisque, les cendres du tamaris sont plus riches en anhydride sulfurique et plus pauvres en chaux et en anhydride carbonique : autant d'indices qui permettent de s'assurer de la présence ou de l'absence du tamaris. La faible teneur en silice et la richesse en alcalis servent à caractériser la présence du lentisque.

Un autre caractère qui pourrait être utilisé pour diagnostiquer l'authenticité du sumac est l'insolubilité partielle du tannate cuivrique obtenu par la méthode Löwenthal.

On sait que, pour doser le tannin par cette méthode, on commence par déterminer la quantité de permanganate potassique nécessaire pour oxyder un volume donné d'une solution de tannin extraite du sumac ; dans un volume égal de la solution on précipite alors le tannin (?) par la liqueur cuproammoniacale, on filtre et on détermine la quantité de permanganate qu'exige le filtrat. Cette quantité qui représente le permanganate nécessaire pour oxyder la matière orga-

nique non tannante est défalquée de la quantité obtenue avec la solution primitive, et il ne reste plus qu'à calculer la teneur en tannin. Si, maintenant, le tannate cuivrique séparé est soumis à l'action de l'acide sulfurique dilué, j'ai toujours observé qu'il y était complètement soluble lorsqu'il provenait d'un sumac authentique, et qu'il y avait solution incomplète dans le cas de sumac falsifié avec du tamaris ou du lentisque : avec le tamaris, il restait un dépôt rouge brique, avec le lentisque un dépôt blanchâtre. Ce dépôt est plus moins abondant suivant la composition du mélange.

Quelle est la nature de ce précipité, quelle est sa composition ? Ne pouvant être du tannate cuivrique, il est probablement constitué par des matières pectiques et azotées entraînées par le tannate cuivrique. Cette manière de voir est corroborée par l'excès d'azote contenu dans le tamaris et le lentisque. Quoiqu'il en soit, j'ai cru utile de signaler cette observation.

Comme j'ai entrepris l'étude du sumac au point de vue chimique et morphologique, j'espère pouvoir déterminer la nature de ce précipité, et le résultat de ces recherches ultérieures fera l'objet d'une notice spéciale.

Je dois signaler encore une circonstance qui est comme une conséquence de l'insolubilité du tannate cuivrique précipité dont il a été question plus haut. La quantité de permanganate potassique employée dans le premier essai par la méthode Löwenthal doit être exactement égale à la somme du permanganate qu'exigerait la solution sulfurique du tannate cuivrique et du permanganate consommé par la solution filtrée et séparée du tannate cuivrique. Or, ces prévisions se réalisent, à une très légère perte près, quand on a affaire à un sumac authentique ; mais il n'en est plus ainsi quand il s'agit d'un sumac falsifié. Dans ce dernier cas, la somme des centimètres cubes est toujours inférieure au nombre des centimètres cubes de permanganate employés pour l'oxydation première. Enfin, il n'y a aucun parallélisme entre cette différence et la quantité du corps étranger ajouté. Dès lors, on peut bien, au moyen de cette différence, dire si un échantillon de sumac est authentique ou non, mais on ne peut certainement pas en déduire la proportion exacte de la substance étrangère.

L'ensemble des résultats fournis par ces recherches pourrait très bien être utilisé pour l'examen qualitatif des sumacs, mais, étant donné la longueur des opérations à faire et l'incertitude de pouvoir déterminer la quantité de la matière étrangère que renferme un échantillon falsifié, j'ai entrepris d'autres recherches qui m'ont conduit à des résultats plus heureux.

Si l'on traite une décoction de sumac par de l'acétate basique de plomb en proportion définie, et ensuite par une solution de potasse caustique, si l'on concentre le tout, on obtient un liquide brun rougeâtre. Ce liquide, convenablement dilué, acquiert une coloration d'un rouge vineux assez intense.

Soumises au même traitement, les décoctions de tamaris et de lentisque ne fournissent pas cette coloration.

J'ai pensé alors que si l'on pouvait rendre la coloration ainsi obtenue uniforme pour toutes les variétés de sumac, elle serait un moyen facile pour établir une méthode colorimétrique propre à déceler les falsifications.

Tous les échantillons de sumac de provenance authentique et de diverses contrées, échantillons dont je pus disposer, furent soumis au traitement indiqué, et, pour tous, je trouvai la même intensité de teinte. Je fis alors un mélange intime de poudre de sumac et de poudre de tamaris ou de lentisque en proportions variables, l'addition des corps étrangers variant de 10 à 75 $^{0}/_{0}$. Je les traitai d'après la méthode décrite, et je trouvai que l'intensité de teinte variait constamment en raison inverse de la quantité de la substance étrangère, c'est-à-dire que l'intensité diminuait à mesure que la quantité de tamaris ou de lentisque augmentait.

En possession de ces résultats certains, il ne me restait qu'à trouver une matière colorante rouge qui aurait pu servir de couleur type et d'en faire un échantillon une fois pour toutes. La recherche de cette matière colorante présentait d'assez grandes difficultés, vu que la nuance variait constamment avec la dilution de la solution. Mais finalement je suis parvenu à constater qu'une solution aqueuse de safranine convenablement diluée ne prend pas ce reflet violacé propre à l'éosine et à d'autres rouges d'aniline.

A la suite de nombreux essais, j'ai pu établir que, pour avoir une bonne solution type, il fallait employer une solution à 0 gr. 15 de safranine par litre d'eau distillée.

La solution ainsi obtenue ressemble, par la couleur, à une solution de sumac authentique faite dans les proportions et suivant la méthode que je vais d'écrire.

Méthode de recherche

On fait bouillir pendant une demi-heure 5 grammes de l'échantillon à examiner avec un demi-litre d'eau distillée, on laisse refroidir et on reporte le volume à un demi-litre, en remplaçant l'eau évaporée. On filtre.

25 centimètres cubes du filtrat sont mis dans un becher ou mieux dans un ballon à long col,

additionnés de 5 centimètres cubes d'une solution d'acétate basique de plomb de $d = 1,184$ à 15°, c'est-à-dire renfermant environ 250 grammes par litre, et de 15 centimètres cubes d'une solution d'hydrate potassique de $d = 1,155$ à 15°, contenant par conséquent 180 grammes par litre. Le contenu total du ballon sera ainsi de 45 centimètres cubes.

On agite, et l'on place sur une plaque d'asbeste. On fait bouillir jusqu'à ce que la solution ait été réduite à 15 centimètres cubes, c'est-à-dire on concentre au tiers. La liqueur ainsi concentrée aura une teinte brun rougeâtre et sera presque limpide. Dans le cas où il se formerait un précipité quelque peu sensible, et que la solution prendrait une teinte jaune permanente, on peut être certain que l'échantillon en expérience est falsifié. Quoiqu'il en soit, on verse le liquide dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes, et, au moyen d'eau distillée, en remplit jusqu'au trait, en prenant soin de bien laver le récipient où s'est faite l'opération. Si la nouvelle solution ainsi diluée n'est pas claire, on filtre.

Le liquide filtré, de couleur rouge vineux brillant, est comparé à la solution type de safranine dont il a été question plus haut (1).

Pour l'évaluation colorimétrique, je me suis servi d'un colorimètre Dubosc ancien modèle, et, pour toutes les variétés de sumac examinées et traitées exactement comme je l'ai indiqué, j'ai trouvé que la couleur de la solution était identique à celle du type.

Mais, quand j'ai préparé des mélanges à 10, 20, 30 etc., °/₀ de tamaris ou de lentisque, je devais, pour rétablir l'égalité de teinte entre le type et la solution du mélange, diluer de 1,1 ; 2,5 ; 4,3 centimètres cubes d'eau distillée. Ne me contentant pas de mes propres mélanges, j'ai prié le directeur de cette station de vouloir préparer des mélanges de sumac et de lentisque, de sumac et de tamaris dans des proportions qui me seraient inconnues. L'examen de ces mélanges me fit conclure que l'un d'eux devait renfermer 73 °/₀ de lentisque, un second 52 °/₀ de tamaris et un troisième 35 °/₀ de tamaris. Or, les mélanges étaient faits respectivement avec 70 °/₀ de lentisque, 50 °/₀ de tamaris et 35 °/₀ de tamaris.

On comprend fort aisément que l'erreur de 2 à 3 °/₀, admise dans ce genre d'analyses, soit tout à fait négligeable, d'autant plus que les mélanges faits par le directeur, comme il me l'avait déclaré franchement, n'étaient paspesés à la balance de précision.

Dans toute méthode, l'erreur provient soit d'une erreur de pesée des ingrédients, soit d'un mélange mal fait, soit d'un défaut optique et il me semble que la méthode proposée résout très bien le problème posé par le ministère.

Je dois faire remarquer qu'au lieu de la solution de safranine comme liqueur type, on peut avoir recours au liquide que l'on obtient en traitant une décoction de sumac absolument authentique par les moyens indiqués, et en la préparant au moment même de l'expérience.

Dans ce but, on peut se servir de sumac quelconque, attendu que, d'après mes expériences, il n'existe aucune relation entre la teneur en matière tannante et l'intensité de teinte.

Différenciation du tamaris et du lentisque

J'ai dit plus haut que je suis parvenu non seulement à déceler la substance étrangère ajoutée, mais aussi à en évaluer la quantité.

Je dois ajouter qu'une autre réaction me permet de distinguer si la matière ajoutée au sumac est du lentisque ou du tamaris. A cet effet, une certaine quantité de la solution de sumac primitive, déjà filtrée, est traitée, en tube fermé, avec un excès d'une solution d'hydrate potassique et quelques gouttes de molybdate ammoniaque, de manière à opérer en milieu alcalin.

Soumettant le tout à l'action de la chaleur, on obtient toujours un précipité floconneux brun chocolat. Dans le cas où il y a du tamaris en présence, le liquide surnageant est verdâtre par réflexion, tandis qu'il demeure brun jaunâtre lorsqu'il s'agit de sumac seul ou d'un mélange de sumac et de lentisque.

Ainsi donc, après avoir déterminé la quantité de la substance étrangère ajoutée, on pourra, à l'aide de la réaction au molybdate, voir si cette substance est du tamaris ou non.

La méthode décrite, simple et sûre, ne demande pour son exécution qu'un temps très court, et l'opérateur peut même se dispenser de faire une décoction nouvelle ; il peut très bien utiliser celle qui a été préparée pour le dosage du tannin, lorsque ce dosage est nécessaire. Avant de terminer cette notice j'éprouve le besoin de faire une observation qu'une longue pratique des analyses du sumac m'a suggérée.

Le dosage du tannin par la méthode Löwenthal ou par toute autre méthode est absolument conventionnelle ; pour avoir des termes de comparaison toujours constants en partant de résultats

(1) Pour le moment, je me borne de dire que la matière colorante rouge obtenue par le traitement en question est le résultat d'une oxydation ; elle est très altérable à l'air et à la lumière. A cause de cette instabilité, je dois avertir que l'examen colorimétrique doit se faire dans l'espace d'une heure à partir du moment où la matière colorante est obtenue ; si l'on dépasse ce temps, la matière colorante vire au jaune, et on ne peut plus être sûr des résultats obtenus.

uniformes, il est nécessaire de se placer toujours dans des conditions exactement identiques. Ainsi, par exemple, si l'on dose le tannin du sumac par la méthode Löwenthal, il faut l'épuiser avec l'eau à l'ébullition et dans un temps déterminé, plutôt que par infusion, sinon un grand nombre de facteurs troublent et modifient les résultats.

Maintenant que des méthodes propres à déceler les falsifications sont proposées, il est à espérer que le ministère de l'Agriculture prendra des mesures convenables pour réprimer la fraude, et qu'il s'efforcera d'améliorer ainsi le sort des pauvres cultivateurs de sumac.

Je me réserve de continuer l'étude chimique du sumac et des autres feuilles qui servent à l'adultérer, de même que celle de la matière colorante rouge qui prend naissance lors du traitement à l'acétate plombique et à l'hydrate potassique.

Palerme, Laboratoire de chimie de la Station royale d'agriculture.

Action des eaux résiduaires sur le poisson.

Par **MM. König** et **Haselhoft.**

(*N. Zeits. für Rubenzucker Industrie*, XXXVIII, p. 181).

Les associations allemandes pour le repeuplement des rivières et les pêcheurs se plaignent de l'effet nuisible que produit l'écoulement des eaux residuaires. On ne peut cependant paralyser toutes les industries, dans le seul but d'être agréable aux pêcheurs ; et les intérêts en sont très inégaux. Jurisch, d'après les statistiques officielles en 1882, trouve que la pêche occupe en Allemagne 14 263 personnes, contre 5 millions d'ouvriers employés dans les usines, c'est-à-dire 377 hommes payés par l'industrie, contre un seul pêcheur. Metzger calcule que les produits de la pêche atteignent environ 6 millions de marks par an, soit 22 pfennigs par tête d'habitant en Prusse, tandis que l'industrie augmente annuellement le capital national de 6 à 12 milliards, c'est-à-dire d'une quantité mille à deux mille fois plus grande.

L'action nocive des eaux résiduaires se fait spécialement sentir, et même presque uniquement, dans les cours d'eau peu importants; et, dans ce cas, il est évident qu'il faut mieux sacrifier les poissons. On ne doit pas généraliser cependant, et autoriser les usines à écouler librement certains résidus qui peuvent être dangereux, non seulement pour le poisson, mais encore pour le bétail et pour l'homme. Ceux-là doivent être interdits; mais d'autres, au contraire, ne présentent aucun danger, et ils ne doivent pas être confondus avec les premiers dans une prohibition générale.

Les recherches ont été entreprises, surtout dans le but de déterminer comment et à quelle dose un élément anormal introduit dans un cours d'eau agit sur les poissons. La question a déjà été étudiée à diverses reprises par C. H. Richet (C. R. 97, p. 1004), Grandeau (La soudière de Dieuze). Nitsche et surtout Weigelt (Land. V. S. t. 28, p. 321). En général ces auteurs ont opéré de la façon suivante : on place dans un récipient cinq à dix litres de l'eau a étudier, on y introduit un certain nombre de poissons en bonne santé, et l'on examine si les poissons deviennent malades, et au bout de combien de temps. Cette méthode n'est pas à l'abri de tout reproche, car les poissons sont déjà mal impressionnés par ce changement brusque de milieu, l'eau du récipient fût-elle très pure, et *a fortiori* quand elle est plus ou moins souillée.

Nous avons opéré d'une façon différente. Les poissons servant d'épreuve (en général carpes ou tanches, quelquefois truites) étaient pris dans un grand réservoir à eau pure, et transportés dans un réservoir de 50 centimètres de longueur sur 40 de large et 30 de hauteur, contenant la même eau ; on les y laissait un jour entier, puis seulement on commençait à introduire peu à peu la substance à étudier. Comme cette introduction pouvait donner lieu à des précipités, on déterminait seulement à la fin de l'essai la dose de matière introduite dans l'eau du petit réservoir. D'un autre côté, il arrive souvent que, même dans une eau pure, des poissons meurent de maladie; il faut donc faire, pour chaque substance, toute une série d'essais, et ne conclure à la nocivité d'une substance, à une dose déterminée, que quand, pour toutes les expériences, des poissons sont devenus malades ou ont péri. Enfin, il faut tenir compte que, dans les conditions pratiques, l'addition d'eau résiduaire produit une pollution progressive, et que, dans certains cas, les poissons peuvent s'acclimater peu à peu. — Pour abréger les recherches, on a fait simultanément deux à quatre séries d'expériences avec des doses croissantes de la même substance, de façon à déterminer en même temps la dose nocive de chaque produit existant dans les eaux résiduelles. Les présentes expériences ne sont pas complètes, et il serait à désirer qu'elles fussent continuées pour chaque catégorie d'eaux industrielles.

Un premier résultat général est que la dose nocive n'est nullement constante ; elle varie avec l'espèce, l'âge et le poids des poissons, et par conséquent, il faudra modifier dans chaque cas particulier les chiffres obtenus ici ; cette circonstance avait été déjà indiquée par Weigelt. La température de l'eau a aussi son importance, et l'action nocive dans une substance est en général plus intense à mesure que la température de l'eau s'élève.

Enfin, il faut tenir compte des maladies propres aux poissons, dues soit à des bactéries, soit à

des organismes inférieurs ; les exemples de ces maladies affectant une espèce déterminée ou sédissant dans un même cours d'eau ne sont pas rares : les cadavres de poissons servent encore à propager la maladie. Ceci indique qu'il faut apporter une grande prudence dans la détermination des causes de dépeuplement des rivières, et ne conclure à l'action nocive qu'après avoir constaté d'une façon certaine l'absence de toute maladie parasitaire

1° *Action des eaux contenant des matières en putréfaction ou putrescibles. Influence du défaut d'oxygène.* — A cette catégorie appartiennent les eaux d'égouts, d'abattoirs, de brasserie, distillerie, sucrerie, féculerie, papeterie, tannerie, désuintage des laines, etc.

A l'état frais, ces eaux sont en général inoffensives, et les matières en suspension sont mangées sans inconvénient. On voit souvent les carpes, tanches ou perches stationner au débouché des égouts ou des canaux d'évacuation pour chercher leur nourriture. Le plus souvent, l'action nuisible de ces eaux ne se produit pas en hiver, mais seulement en été, en même temps que les phénomènes de putréfaction deviennent manifestes. L'action nocive est donc due non pas aux matières organiques elles-mêmes, mais à leurs produits de décomposition, lesquels sont nombreux et variés.

Les hydrates de carbone fournissent des alcools et les acides correspondants ; les matières grasses, de la glycérine et des acides gras. Des matières albuminoïdes proviennent : peptones, amides et acides amidés (leucine, acide aspartique, glutamique), acides gras, triméthylamime, ammoniaque, acide sulfhydrique, phénol, etc.

Les recherches ont montré que les eaux ménagères, avec ou sans matières fécales, aussi bien que toutes les eaux riches en matières putrescibles ne deviennent nocives que lorsque ces matières entrent en putréfaction. Ceci explique que, dans de telles eaux, les poissons puissent mourir en été presque subitement quand la température s'élève brusquement ; dans ces circonstances, une odeur spéciale se manifeste. Les poissons souffriront donc spécialement pendant les fortes chaleurs.

Une autre influence est à considérer : après une grande pluie, toutes les saletés existant sur le sol des rues dans une ville sont entraînées par l'eau, et il en est de même pour les usines. Il y a donc un changement brusque de composition de l'eau, changement dont les poissons ont à souffrir. On les voit nager près de la surface, comme s'ils voulaient aspirer l'air, mais sans pouvoir l'utiliser à l'état gazeux. Ces manifestations tendent à faire croire que l'absence d'oxygène dissous dans l'eau est aussi une des causes de maladie du poisson : défaut d'oxygène, joint à la présence de gaz toxiques comme l'hydrogène sulfuré et même l'acide carbonique à un certain degré.

Recherches expérimentales

On a étudié l'action exercée sur la diminution d'oxygène en introduisant dans l'eau une certaine quantité de sulfate de protoxyde de fer et la quantité équivalente de chaux ; l'eau ainsi traitée et désoxygénée était mélangée en proportions croissantes à l'eau dans laquelle vivaient les poissons.

Les expériences ont été faites sur une carpe et une perche pesant ensemble 350 grammes. On a pu réduire la dose d'oxygène par litre à 1cc. 4, sans observer d'effets nuisibles. Il y a, il est vrai, une cause d'erreur : c'est que, le bassin étant ouvert, l'eau appauvrie dissout immédiatement de l'oxygène, et en contient rapidement 3 à 4 centimètres cubes par litre.

D'autre part, la même question a été étudiée par Hoppe-Seyler et Duncan (Zeitsch. für physiol. Chem., 1893, p. 117), et ces auteurs n'ont remarqué aucun malaise des poissons dans une eau réduite à 2 cc. 8 d'oxygène par litre, c'est-à-dire 1/3 de la quantité normale. En observant que cet oxygène diminue rapidement par la respiration des poissons, on est conduit à admettre que la limite nocive est encore bien plus basse, et que la diminution d'oxygène dissous ne doit jouer aucun rôle.

2° *Acide sulfhydrique.* — On a introduit peu à peu dans le bassin à poissons une solution d'acide sulfhydrique dans l'eau, et à titre connu ; pour tenir compte de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, on l'a dosé seulement à la fin de l'expérience, à l'aide d'une solution d'iode centinormale.

D'après Weigelt, les truites souffrent déjà pour 1 milligramme de H^2S par litre. Nos essais ont montré au contraire que l'action nocive commence pour 8 à 12 milligramme par litre, dose constatée à la fin de l'essai. On peut admettre, par suite, que la dose, au début de l'expérience, était sensiblement plus forte. En présence de H^2S, il semble que les poissons se livrent à une manifestation typique : ils se tiennent verticalement à la surface, le haut du corps à l'extérieur.

3° *Acide carbonique.* — Cet acide peut s'accumuler dans les eaux par suite d'oxydations énergiques, mais sans aucun danger pour les poissons. — Weigelt avait trouvé qu'une dose de 75 milligrammes par litre était inactive, tandis que 100 milligrammes tuaient le poisson. Nous avons trouvé, au contraire, que les poissons pouvaient supporter jusqu'à 200 milligrammes de CO^2 en présence de 3 cc. 5 d'oxygène par litre pendant près de trente minutes. Cette dose de 200 milligrammes paraît représenter à peu près la limite qu'ils peuvent subir sans inconvénient.

4° *Ammoniaque libre.* — Des poissons de petite taille ne sont pas incommodés par 16 milligrammes AzH^3 ; et, pour les plus gros, 30 milligrammes n'est pas une dose nocive.

5° *Carbonate d'ammoniaque.* — C'est sous cette forme que l'ammoniaque provenant de la décomposition des matières organiques existe dans l'eau. Son effet commence vers 170-180 milligrammes par litre, équivalant à 36-38 milligrammes d'ammoniaque. Weigelt prétend que 3 grammes par litre sont sans action, mais cela paraît peu vraisemblable, d'après ce qui vient d'être dit pour l'ammoniaque libre. D'ailleurs, Nietsche a essayé d'essorer des œufs de truites avec une solution de carbonate à 1 gramme par litre, et, après dix minutes de contact, il les a essorés et lavés à l'eau pure. Malgré cela 93 °/₀ périrent.

6° *Chlorure d'ammonium.* — Il peut se rencontrer dans les eaux résiduelles des fabriques d'ammoniaque, soudières, et fabriques de colles. L'action nocive commence probablement vers 0 gr. 4 par litre, et sûrement pour 0 gr. 7 à 1 gramme de chlorure d'ammonium.

7° *Sulfure d'ammonium.* — En dehors des eaux contenant des matières en putréfaction, il se rencontre aussi dans les eaux résiduelles des usines à gaz. On l'a ajouté à l'état de liquide laiteux par le soufre déposé, mais sans pouvoir déterminer exactement jusqu'ici la dose nuisible.

8° *Chlorure de sodium.* — Les poissons d'eau douce peuvent en supporter des doses très fortes. Ainsi, près de Rügen, certaines espèces vivent avec 7 gr. 5 de chlorure de sodium par litre. Grandeau a trouvé que 10 grammes par litre amenaient la mort d'une perche en cinq heures à la température de 20°, tandis que Weigelt considère cette même dose comme inoffensive. Paul Bert admet qu'un mélange de 1/3 eau de mer et 2/3 eau douce répondant à 8 grammes de sel ne peut convenir aux poissons, tandis que ceux-ci supportent jusqu'à 10 et 12 grammes de sel, quand le chlorure ou l'eau de mer sont introduits peu à peu. Nos essais concordent à peu près avec ceux de Paul Bert.

Une carpe de 100 grammes a pu vivre avec 13 gr. 3 de sel, celui-ci ayant été introduit progressivement, et la température étant de 14 à 16°, tandis qu'une dose de 15 grammes tuait à 19-21° une carpe de 150 grammes.

9° *Chlorure de calcium.* — Dose nocive : 10 grammes d'après Grandeau, et 5 grammes d'après Weigelt. D'après nos essais 7 à 8 grammes à une température de 6 à 9° constituent une dose nuisible.

10° *Chlorure de magnésium.* — Accompagne souvent le chlorure de calcium. — La dose nocive est sensiblement la même que pour ce dernier, et plus basse de beaucoup que pour le sel marin.

11° *Chlorure de strontium.* — On le trouve en même temps que des chlorures alcalins dans certaines eaux de houillières, et à des doses allant jusqu'à 0 gr. 9 par litre. L'action nocive certaine commence à 180 milligrammes de chlorure de strontium par litre.

12° *Chlorure de baryum.* — Egalement dans les eaux de houillères, jusqu'à 1 gr. 4 par litre. Dans les essais, après avoir ajouté le chlorure à l'eau, on la filtrait et on dosait le baryum sur l'eau filtrée ; la dose était augmentée jusqu'au moment où les poissons montraient du malaise. Une dose de 20 milligrammes $BaCl^2$ a tué une carpe de 60 grammes, et la même dose n'a amené qu'au bout de sept jours la perte d'une perche de 90 grammes.

D'autres essais ont donné des résultats très variables, d'où on peut conclure que les poissons ont une sensibilité tout à fait individuelle. Peut-être ces différences tiennent-elles à la faculté plus ou moins grande qu'auraient les poissons à transformer le chlorure en sulfate inoffensif. Au point de vue pratique, le chlorure de baryum est presque toujours inoffensif, les eaux contenant en général assez de sulfate pour précipiter tout le baryum.

13° *Sulfate de zinc.* — Spécial aux usines métallurgiques à zinc, et à quelques fabriques de produits chimiques ; on peut admettre que 63 milligrammes de sulfate anhydre sont toxiques.

14° *Sulfate de cuivre.* — La dose toxique commence à 8 milligrammes de sulfate anhydre, et même des doses moindres peuvent être nuisibles à la longue. Dans tous les essais, les poissons étaient recouverts d'une couche gélatineuse de carbonate ou d'oxyde de cuivre, et notamment aux ouïes. Dans un cas, on a trouvé sur un poisson jusqu'à 28 milligrammes d'oxyde de cuivre ; cette couche doit amener des perturbations profondes dans la respiration et dans les phénomènes d'exosmose.

15° *Sulfate ferreux.* — Les eaux de beaucoup d'établissements de construction en évacuent dans les cours d'eau, mais il est immédiatement décomposé par le bicarbonate de chaux, et le protoxyde de fer précipité est transformé en sesquioxyde insoluble. Mais il faut considérer en outre l'action propre du sesquioxyde.

Ainsi, une eau contenant 40-50 milligrammes de ferro-sulfate est-elle déjà dangereuse avec le temps. L'effet de l'oxyde précipité, même après son oxydation, paraît être surtout mécanique, en s'introduisant dans les branchies et gênant la respiration.

16° *Acide picrique.* — On en a trouvé jusqu'à 130 milligrammes dans les eaux d'une fabrique de poudre ; il ne commence à être gênant qu'à la dose de 50 milligrammes par litre d'eau.

Ces résultats ne sont pas invariables, et ils doivent être nécessairement modifiés quelque peu dans chaque cas particulier ; mais ils serviront tout au moins d'indications.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 septembre. — M. D. ANDRÉ adresse la description d'un coup de foudre qui a détruit le château d'Aubussargues (Gard), dans la nuit du 14 au 15 août 1897. La foudre aurait débuté, d'après un témoin oculaire, par un globe lumineux de la grosseur d'un baril de 20 litres, tombé sur la plus haute cheminée du château, et se serait rendu finalement dans un réservoir d'eau, après avoir causé les plus grands dégâts.

— M. TARRY adresse une note intitulée : « Tables météorologiques. — Applications aux diagrammes des instruments enregistreurs ».

— M. MOUFFLET adresse un projet d'aérostat, mû par des propulseurs.

— M. CHANTRON adresse une note « sur le vol des oiseaux ».

La ligne ornithologique française informe l'Académie qu'un Congrès ornithologique international s'ouvrira à Aix, le 9 novembre 1897.

— Sur les déformations permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres. Note de M. MARCHIS.

— Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer. Application au dosage du nickel dans les aciers. Note de M. DUCRU.

Voici le mode opératoire : La solution contenant le nickel et le fer au maximum, additionnée, s'il y a lieu, d'un léger excès d'acide sulfurique, est évaporée à sec. On reprend par le moins d'eau possible, on ajoute 5 grammes à 10 grammes de sulfate d'ammoniaque, et l'on chauffe jusqu'à l'obtention d'une liqueur limpide. Cette liqueur est versée, en agitant, dans le creuset de l'appareil de M. Riche, dans lequel on a placé 60 centimètres cubes à 70 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. On procède alors à l'électrolyse.

On emploie, comme source d'électricité, deux ou trois accumulateurs montés en tension, de manière à régler entre 1,5 et 2,5 ampères l'intensité du courant de début. Dans ces conditions, en moins de quatre heures, le nickel est entièrement déposé.

Dosage du nickel dans les aciers. — On attaque 250 milligrammes à 300 milligrammes par l'eau régale, dans une capsule de porcelaine. L'attaque terminée, on ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique et l'on évapore jusqu'à production de fumées blanches. On continue ensuite comme ci-dessus.

L'expérience montre qu'il est inutile de séparer le silicium et le carbone. Les petites quantités de manganèse et de phosphore que renferment les aciers, pas plus que la présence du chrome, n'empêchent l'emploi de la méthode ; mais on retrouve à peu près constamment sur la cathode des traces de manganèse et de fer.

Pour obtenir une correction exacte, on précipite à la fois les deux métaux, en ajoutant, comme l'a indiqué M. Ad. Carnot, un peu d'eau oxygénée à la solution du métal déposé, sursaturant par l'ammoniaque et portant à l'ébullition. Comme les coefficients de transformation $\frac{Fe}{Fe^2O^3} = 0{,}700$ et $\frac{Mn}{Mn^3O^4} = 0{,}721$ sont assez voisins, on ne commet pas d'erreur appréciable en appliquant l'un quelconque d'entre eux à un poids d'oxydes d'environ 2 milligrammes.

— Les fonctions de la glande thyroïde. Note de M. E. DE CYON.

Voici les conclusions de cette note : 1°) L'iodothyrine produite dans la glande thyroïde est destinée, en première ligne, à activer le fonctionnement des centres nerveux qui régularisent les battements du cœur et la circulation du sang. La fonction de la glande thyroïde, consiste à transformer les sels de l'iode, parvenus dans le sang, en une combinaison organique, l'iodothyrine, et à débarrasser ainsi ces centres nerveux d'une substance toxique excessivement dangereuse.

L'iode exerce une action paralysante sur les centres des nerfs dépresseurs et pneumogastriques. L'action tout opposée de l'iodothyrine ne dépend donc pas de l'iode qu'elle contient.

2°) Par l'intermédiaire des filets nerveux qu'il envoie aux deux laryngiens, le cœur dirige lui-même la production de l'iodothyrine indispensable à son fonctionnement normal.

3°) Les corps thyroïdes situés à l'entrée des artères carotides, dans la boîte cranienne, constituent des appareils destinés à protéger le cerveau contre les dangers des afflux subits du sang.

4°) Cette fonction préservatrice des glandes thyroïdes est également dominée par le cœur.

Il résulte de ces recherches que dans la forme vasculaire et hypérimique du goitre, il faut soigneusement éviter l'emploi de l'iodothyrine ; par contre, l'emploi interne de l'iode est tout indiqué. Au contraire, l'emploi de l'iodothyrine et des extraits des glandes thyroïdes sera très salutaire dans les cas d'atrophie et de cacechie strumiprive.

— Sur la respiration du *carcinus mœnas* (Leach). Note de M. G. BOHN.

M. EMILE VIARD adresse une « Nouvelle théorie des couleurs ».

M. BRIOTTET adresse une note intitulée « Réflexions sur la chaleur et l'atmosphère ».

Séance du 20 septembre. — Sur l'hypocycloïde à trois rebroussements. Note de M. P. SERRET.

— Sur l'oxycellulose. Note de M. LÉO VIGNON.

Pour obtenir l'oxycellulose, découverte par Witz dans l'action du chlorure de chaux sur le coton pendant l'opération du blanchiment, on procède de la façon suivante. On commence par préparer la cellulose par purification du coton. Pour cela ce textile en bourre est préalablement nettoyé à la pince, et traité par quatre bains successifs : (*a*) CO^3Na^2 1 °/₀ trente minutes à 100° — (*b*) NaHO, 1 °/₀ trente minutes à 100° — (*c*) HCl 12° 1 °/₀, trente minutes à froid ; — (*d*) CO^3Na^2 1 °/₀ trente minutes à froid. Après ces traitements, la cellulose est lavée à l'eau distillée bouillante, puis à l'alcool à 93° froid, et finalement séchée à l'air ; la perte de poids est de 1 °/₀ environ.

Préparation de l'oxycellulose. — L'oxydant qui fournit les meilleurs résultats est le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique. Dans une capsule installée dans une chapelle, on place 3 000 centimètres cubes d'eau et 150 grammes de chlorate de potasse, on chauffe jusque vers l'ébullition, puis on immerge dans la solution 30 grammes de coton purifié, et peu à peu (en 5 minutes), en agitant 125 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22°. Le liquide jaunit ; on monte la température du mélange au voisinage de l'ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps le dépôt blanc pulvérulent est lavé à l'eau ditillée chaude par décantation jusqu'à élimination complète de réaction acide ; on termine par des lavages à l'alcool et l'on sèche à air libre, sur du papier à filtre ou une brique poreuse. On obtient ainsi une poudre blanche, qui est une oxycellulose.

Cette oxycellulose vue au microscope, est composée de filaments très courts. Elle jaunit à 100°, elle est insoluble dans les réactifs neutres. Elle se colore en bleu par l'iode et l'acide sulfurique : la coloration est plus rapide et plus franche qu'avec la cellulose. Elle contient, d'après l'analyse élémentaire, 43,55 de carbone, 6 03 d'hydrogène, 50,42 d'oxygène. Mais, si on applique à l'oxycellulose le procédé d'analyse de Lange (fusion avec la potasse à 180°), on trouve :

	Cellulose p. 100	Oxycellulose
Soluble dans KHO en fusion	12	87,58
Insoluble	88	12,42

On est donc amené à considérer cette oxycellulose comme un mélange de 75 % d'oxycellulose et 25 % de cellulose. En appliquant cette correction aux nombres qui donnent la composition en centièmes de l'oxycellulose, on trouve :

C	43,15
H	5,97
O	50.65

La formule $C^{24}H^{38}O^{21}$ $\left[(C^6H^{10}O^5)^4 - H^2 + O\right]$ exige :

C	43,50
H	5,70
O	50,70

Les chaleurs de combustion ont été trouvées égales à :

Cellulose	Oxycellulose
4224 à 4190	4133 à 4124

Chaleur dégagée par immersion dans la potasse. — Matière 10 grammes, 500 centimètres cubes KHO normale vers 13°. On a trouvé :

Cellulose	0 cal. 74 p. 100 grammes
Oxycellulose	1 cal. 30 » »

Le caractère acide a donc augmenté.

Absorption des matières colorantes basiques.— Avec la safranine et le bleu de méthylène, après trente minutes d'ébullition, on a trouvé :

	Absorption par 1 gr. de substance	
	Safranine	Bleu de méthylène
Cellulose	0 gr. 000	0 gr. 002
Oxycellulose	0 gr. 007	0 gr. 006

L'oxycellulose donne une liqueur jaune d'or avec la potasse aqueuse.

Cette solution réduit la liqueur de Fehling. Avec le réactif de Schiff (fuchsine et acide sulfureux), l'oxycellulose donne une coloration violette intense, ce qui indique des fonctions aldéhydiques.

— Sur la rétamine. Note de MM. Battandier et Malosse.

Le poids moléculaire de la rétamine, déterminé par la tonométrie (appareil de Beekmann), d'après l'élévation du point d'ébullition d'une solution dans l'alcool éthylique, a été trouvé égal à 269.4 et 268 3. L'analyse attribue à cette base des proportions d'éléments : carbone hydrogène, azote et oxygène, répondant à la formule $C^{15}H^{26}Az^2O$.

La rétamine un mono et bibromhydrate diiodhydrate un sulfate neutre. Elle est donc diacide.

— Influence des matières colorantes sur la fermentation des vins rouges très colorés. Note de MM. Cazeneuve et Nivière.

Résumé : 1°) La transformation incomplète du sucre dans les moûts très colorés est due à la matière colorante et non à l'acidité, car des décoctions de sureau acidifiées ou non ont donné le même résultat. 2°) Cette matière colorante, voisine des tannins, agit comme antiseptique sur les microorganismes de la fermentation. L'acide tartrique ajouté aux vins rouges colorés n'influe pas sur la fermentation ou, s'il agit, ce n'est qu'indirectement, c'est-à-dire en empêchant la précipitation de la matière colorante qui, elle, agit sur les ferments.

— Sur le rôle que joue le *Pseudocommis vitis* (Debray) dans les maladies de la vigne, l'anthracnose et l'oïdium. Note de M. Roze.

Séance du 27 septembre.— M. Déhérain présente son ouvrage « Les Plantes de grande culture ».

— M. Picard adresse un mémoire portant pour titre : « La Science universelle intégrale de la nature et le système abstrait des mondes. »

— M. Rassoul Mesti adresse un projet de pompe dont il est l'inventeur.

— M. Le Secrétaire Perpétuel, signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume de M. de Fonvielle intitulé : « Les ballons-sondes de MM. Hermite et Besançon, et les ascensions internationales. »

— Sur l'hypocycloïde à trois rebroussements. Note de M. P. Serret.

— Sur la stabilité des sulfures de strontium phosphorescents. Note de M. Moureto.

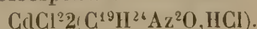
En général, les monosulfures de strontium phosphorescents sont peu stables, ainsi que les sulfures alcalins et alcalins-terreux. Ils manifestent une tendance à se polysulfurer essentiellement et à se sulfater en formant des sulfhydrates de sulfure. Ces propriétés produisent la destruction de la phosphorescence.

— Sur le chlorure de parastannyle. Note de M. Engel.

L'acide métastannique, après avoir subi une ébullition prolongée dans l'eau, donne, par dessiccation, à l'air et dans le vide, deux hydrates renfermant chacun deux molécules d'eau de moins que les hydrates correspondants de l'acide métastannique préparé et lavé à froid ; mais. de plus, il fournit avec l'acide chlorhydrique un chlorure contenant deux molécules d'eau de moins que le chlorure métastannique, et dont la solution présente des caractères qui lui sont propres. Ce chlorure, comme le chlorure métastannique, est décomposé par l'eau. Le produit de cette décomposition, préparé et lavé à froid donne, par dessiccation, non les hydrates de l'acide métastannique préparé et lavé à froid, mais les hydrates à deux molécules d'eau en moins correspondant au nouveau chlorure. L'acide métastannique, après avoir subi la modification que lui imprime l'ébullition avec l'eau, forme donc un chlorure dont on peut l'isoler avec ses propriétés spéciales. Il y a plus, on peut transformer cet acide en sel de potassium, l'isoler ensuite de ce sel, le convertir en chlorure, le dégager de ce chlorure, sans qu'il perde sa composition spéciale et ses propriétés, notamment celle de donner avec l'acide chlorhydrique un chlorure distinct du chlorure métastannique par sa composition et par ses propriétés. C'est donc un nouvel acide stannique bien défini, auquel M. Engel donne le nom d'*acide parastannique*. Il résulte de tout ceci que l'acide dit *métastannique*, préparé à température peu élevée, est, en réalité, un mélange des acides stannique et métastannique. L'acide chlorhydrique transforme ce mélange en chlorure stannique ou métastannique. Mais, ce dernier, qui est assez soluble en présence de l'acide chlorhydrique, passe inaperçu si l'on ne prend pas les précautions indiquées dans une précédente note (5 avril 1897). Gay-Lussac a donc obtenu du chlorure stannique en traitant l'acide métastannique brut par HCl. Si l'on fait bouillir, au contraire, l'acide métastannique avec de l'eau, il se transforme totalement en acide parastannique, et l'acide chlorhydrique le transforme également en chlorure parastannique exempt de chlorure stannique. Or, sans aucun doute, c'est là le composé obtenu par Berzélius.

— Sur les divers chlorures doubles formés par la cinchonamine. Note de MM. Boutroux et Genvresse.

Le chlorhydrate de cinchonamine en solution aqueuse donne, par addition d'une solution de chlorure de cadmium, un chlorhydrate double. Les eaux-mères traitées par de l'acide chlorhydrique donnent encore un léger précipité. Ce sel double correspond à la formule



$$CdCl^2 2(C^{19}H^{24}Az^2O,HCl).$$

Il est en fines aiguilles soyeuses solubles dans l'eau bouillante. Si la cristallisation est lente, le sel est en prismes plus épais et plus courts.

Le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre donnent également avec le chlorhydrate de cinchonamine des chlorures doubles . Le sel de cuivre est rouge et est dissociable par l'eau chaude.

Les chlorures de fer et de magnésium, de calcium et de baryum ne donnent pas de sels doubles avec le chlorhydrate de cinchonamine.

— Sur l'amélioration des terres humifères. Note de M. Dumont.

La production d'humate de potasse serait, d'après l'auteur, une condition indispensable pour la mise en valeur des terres humifères ; en conséquence, pour pouvoir utiliser ces terres, il est indispensable de transformer l'humus en humate de potassium. On arrivera à ce résultat si la terre est riche en potasse, en l'additionnant de chaux ; si elle est pauvre, en associant les engrais potassiques à une proportion relativement faible de calcaire ou de scories lorsque l'acide phosphorique fait défaut.

Séance du 4 octobre. — Sur les miroirs de verre doublé de métal dans l'antiquité, par M. Berthelot.

L'examen de miroirs provenant de fouilles pratiquées sur le territoire de Rouen a démontré que la surface réfléchissante était produite au moyen de plomb fondu coulé sur la surface concave de ces miroirs chauffés. Des morceaux de verre irisés or et argent soumis au même examen ont été reconnus ne contenir aucun des deux métaux indiqués, leur coloration étant due à la minceur des feuillets qui produisait cette coloration. Bien que les miroirs en question fussent enduits de plomb, on employait cependant l'étain en feuilles minces pour produire une surface réfléchissante ; c'est du moins ce qu'attestent les « Problemata ». Quant à l'emploi de l'étain amalgamé, il remonte au XVe siècle et c'est à Murano, ce semble, qu'on l'a mis en usage ; ce fut l'origine des célèbres glaces de Venise.

— Du nombre et de la symétrie des faisceaux libéro-vasculaires du pétiole, dans la mesure de la gradation des végétaux. Note de M. Chatin.

— M. Maumené prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de chimie.

— Observation du soleil faite à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner), pendant le second trimestre 1897. Note de M. Guillaume.

— Sur les congruences différentielles linéaires. Note de M. Guldberg.

— Nouvelle méthode d'essai des métaux. Note de M. Frémont.

L'éprouvette employée est prismatique et a 20 millimètres de long sur 10 millimètres de large et 8 millimètres d'épaisseur. On détermine la *ductilité* au moyen du pliage enregistré (note du 22 février 1897). La mesure de l'allongement effectuée sur la glace dépolie ou sur le cliché terminé, l'éprouvette est rompue en son milieu. Chaque fragment de longueur suffisante donne, par l'ordonnée maximum du diagramme du cisaillement, la résistance ou *ténacité*. On évalue la fragilité sur une éprouvette portant un trait de scie de 1 millimètre de large et 1 millimètre de profondeur et sur laquelle on produit un choc. Les divergences entre la ténacité, la ductilité et la fragilité en différents points de l'éprouvette donnent la valeur de l'homogénéité du métal.

— Étude de la variation normale du champ électrique avec la hauteur dans les hautes régions de l'atmosphère. Note de M. Le Cadet.

Sous nos latitudes, l'intensité du champ électrique de l'atmosphère diminue quand la hauteur au-dessus de la surface de la terre augmente.

— Sur le voile photographique en Radiographie. Note de M. Chabaud.

1° A partir d'une résistance déterminée, les deux électrodes du tube envoient alternativement des rayons cathodiques, et par suite, créent deux foyers ; 2° A partir de cette même résistance, le tube émet des rayons X dans tous les sens ; en effet, ceux de ces rayons qui prennent naissance sur le second foyer ne rencontrent aucun obstacle et se propagent dans toutes les directions ; 3° Un tube dur exigera des poses moins longues qu'un tube mou, mais donnera des clichés beaucoup plus voilés et moins nets ; 4° Un tube volumineux et à grandes électrodes donnera sur l'écran une luminosité plus grande qu'un tube de petites dimensions et à petites électrodes, mais le premier fournira une image moins nette que le second.

— Sur la solubilité des liquides. Note de MM. Aignan et Dugas.

Soient V_a et V_b les poids respectifs des deux liquides A et B introduits dans un tube de verre scellé, α et β leurs coefficients de solubilité réciproque V_1 et V_2 les volumes des deux couches liquides, A saturé de B, et B saturé de A, obtenues par agitation. On a la relation :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1+\beta}{1+\alpha}\,\frac{V_a - \alpha V_b}{V_b - \beta V_a} \quad \text{ou bien en poids} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{1+\beta}{1+\alpha}\,\frac{P_a - \alpha P_b}{P_b - \beta P_a}.$$

Quand on fait varier la température, si α tend vers la valeur numérique $\frac{V_a}{V_b}$, on doit constater que le numérateur V_1 du premier nombre tend vers zéro comme le numérateur du second membre ; si c'est β qui tend vers $\frac{V_b}{V_a}$ c'est V_2 qui tend vers zéro. Il convient donc de noter vers quelle extrémité du tube disparaît la surface de séparation des deux liquides A et B quand on chauffe progressivement. Ainsi, par exemple, si l'on chauffe les mélanges de benzine et d'acide acétique contenant 30, 40, 50 °/₀ de ce dernier, la surface de séparation de deux couches liquides *tend vers la partie inférieure* du tube ; donc, aux températures respectives de 75°,50° on a des solutions saturées d'acide acétique dans la benzine ; 2° Si l'on chauffe à partir de 0° le même mélange contenant 60, 70 °/₀ d'acide acétique, la surface de séparation *tend à disparaître vers le haut*. Il en résulte que, aux températures respectives de 30° et 2°5, les tubes renferment des solutions saturées de benzine dans l'acide acétique.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 8 septembre 1897.

M. le Secrétaire donne connaissance de plusieurs plis cachetés.

Le pli n° 494, déposé le 15 février 1887 par M. Eug. Speckel-Dietz, à Illzach, ouvert sur sa demande le 30 juin 1897, décrit un procédé d'enlevage bleu de Prusse sur rouge turc. Ce procédé étant connu de longue date, le Comité décide le classement de ce pli aux archives.

Les plis cachetés n°s 491 et 492, déposés les 2 et 4 février 1887 par les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, ouverts sur leur demande le 30 juin 1897, contiennent la description d'un procédé de fabrication de l'acide picrique, consistant à décomposer par la chaleur le diazobenzène ou son acide para-sulfoconjugué en présence d'un excès d'acide azotique. Ces plis seront classés aux archives.

Le pli cacheté n° 486, déposé le 22 octobre 1886 par les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, ouvert sur leur demande le 30 juin 1897, décrit la séparation des nitrotoluènes. En soumettant le nitrotoluène brut, contenant environ 60 °/₀ ortho et 40 °/₀ para, à une distillation systématique fractionnée dans le vide, on arrive à séparer à l'état de pureté l'orthonitrotoluène du paranitrotoluène. Ce procédé était déjà en exploitation, dans les usines ci-dessus, plusieurs années avant le dépôt du pli. Le Comité décide de demander l'impression de ce pli au *Bulletin*.

Le pli n° 474, déposé le 12 août 1886 par les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, ouvert sur leur demande le 30 juin 1897, concerne la fabrication des matières colorantes azoïques ; il sera déposé aux archives.

Le pli n° 472, déposé le 7 août 1886 par M. Ad. Kopp, à Strasbourg, est renvoyé à l'examen de M. Freyss, qui est chargé de demander quelques explications à son auteur.

M. Grandmougin a examiné le nouveau *Traité de chimie des matières colorantes artificielles* de MM. A. Seyewetz et P. Sisley et présente sur ce sujet un rapport très intéressant. Il propose de décerner aux auteurs une médaille d'argent. Le Comité approuve cette conclusion et demande l'impression du rapport au *Bulletin*.

Essai des indigos.

Par **M. Albert Brylinski.**

Séance du 30 juin 1897 (1).

Les méthodes employées pour l'essai des indigos peuvent être réparties en cinq classes :

1° Dosage par pesée. 2° Titrage par oxydation. 3° Titrage par réduction. 4° Essais colorimétriques. 5° Essais par teinture.

Le but de ce travail a été de comparer ces différentes méthodes, et de rechercher celle qui conviendrait le mieux aux besoins de l'industrie, par sa rapidité jointe à une exactitude suffisante (1 à 2 %).

Les méthodes par pesée, forcément longues, ont été écartées.

ESSAIS PAR LIQUEURS TITRÉES

Toutes les méthodes de titrage nécessitent la sulfonation préalable de l'indigo, afin de le rendre soluble. Ce traitement présente quelques particularités intéressantes.

Sulfonation de l'indigo. — En sulfonant graduellement l'indigotine, on obtient d'abord un acide monosulfonique, l'acide sulfo-purpurique, dont la solution est violette, puis un acide disulfonique qui est soluble en bleu et constitue le carmin ordinaire. M. Camille Kœchlin (*Bulletin Soc. ind. Mulhouse*, t. XXV, p. 328), dans un rapport sur un travail de M. Hœffely, indique les conditions où il faut se placer pour obtenir ces deux acides.

Par une sulfonation énergique, avec l'acide fumant, on obtient des acides indigotine tri et tétrasulfoniques également solubles en violet (Juillard, *Bulletin de la Soc. chimique de Paris*, t. LVI, p. 620).

Pour les essais colorimétriques, il est indispensable d'avoir une solution d'un bleu pur, c'est-à-dire contenant uniquement l'acide disulfoné. Nous y sommes arrivés, après quelques tâtonnements, en opérant de la façon suivante :

On met, dans un petit ballon à fond rond, bouché :

1 gr. indigo	20 gr. verre pilé
20 cc. SO^4H^2 à 66° Bé,	5 cc. SO^4H^2 à 25 % d'anhydride

et on laisse digérer dix-huit heures à la température ordinaire, en agitant fréquemment.

On peut aussi sulfoner, en six heures à 100° :

1 gr. indigo
avec 20 gr. verre pilé
25 cc. SO^4H^2 ordinaire

On obtient, dans les deux cas, uniquement l'acide sulfindigotique soluble en bleu. Si ce résultat est indispensable pour l'usage du colorimètre, il est bon aussi pour les autres méthodes de titrage, le reflet violet donné par les acides tri et tétrasulfoniques diminuant la netteté de la teinte de passage.

La plupart des essais qui suivent portent sur deux indigos : un indigo raffiné préparé pour les usages de laboratoire, et un type d'indigo commercial.

On sulfone 2 grammes, exactement pesés, de l'indigo à essayer, réduit en poudre et passé au tamis n° 90. On verse dans l'eau, on rince le ballon et on étend à un litre. Une portion de chacune de ces liqueurs a été étendue au 1/5. Les quatre liqueurs portent, dans ce travail, les noms de :

Indigo pur 1/1.	Indigo pur 1/5.
Indigo commercial 1/1.	Indigo commercial 1/5.

L'eau a été dosée dans l'indigo commercial par dessication à 102-103°, jusqu'à poids constant :

2 gr.	perdent	0 gr. 1135
Soit H^2O %		5,6 %

ESSAIS PAR LIQUEURS TITRÉES OXYDANTES.

I. *Permanganate.* — Nous avons employé le permanganate de potassium $\frac{n}{10}$, dont 1 centimètre cube oxyde 0 gr. 00655 d'indigotine d'après le calcul de la réaction (2).

EXPÉRIENCE

50 cc. indigo pur desséché 1/1 exigent 14 cc. 2 permanganate
50 cc. » » 1/5 » 2 cc. 8 »

ce qui donne, pour l'indigo raffiné, 95 % indigotine.

50 cc. indigo commercial 1/1 exigent 8 cc. 1 permanganate
50 cc. » » 1/5 » 1 cc. 5 »

ce qui donne, pour l'indigo commercial, 49 % indigotine.

Cette méthode présente deux inconvénients caractéristiques des méthodes par oxydation.

1° Le virage n'est pas très net. 2° L'indigo commercial renferme une quantité inconnue d'impuretés organiques oxydables par le permanganate, et comptées, par suite, comme indigo dans le dosage.

La méthode donne donc un maximum qui peut être beaucoup trop fort

Nous verrons, en effet, que la méthode à l'hydrosulfite ne nous a donné que 44 % d'indigotine dans l'indigo commercial, l'indigo raffiné étant pris à 95 %.

II. *Bichromate* (Méthode de Penny). — Nous avons fait ensuite des essais au bichromate de potassium $\frac{n}{10}$, pour vérifier si ce corps oxyde moins de matières étrangères à l'indigotine et permet de mieux

(1) *Bulletin de la Société ind. de Mulhouse*, juillet-août, p. 331.
(2) Le calcul de l'oxydation ne concorde pas rigoureusement avec les faits.

saisir le moment du virage par l'emploi d'un réactif indicateur. Il est encore plus difficile à saisir que dans le cas du permanganate, et les réactifs suivants ont été essayés sans succès (essais à la touche).

Nitrate d'argent. — Ne convient pas, pour deux raisons : la liqueur contient un excès d'acide sulfurique ou le chromate d'argent est soluble, et il faut faire le titrage en présence d'acide chlorhydrique qui gêne en précipitant le nitrate d'argent.

Sel de Mohr + sulfocyanure d'ammonium. — S'oxyde trop rapidement à l'air.

Leucobase du vert malachite, } manquent de sensibilité.
Sel d'aniline. }

K1 + empois d'amidon. — Eau oxygénée.

(Ces deux réactifs ont le tort de donner, avec le chromate, une coloration bleue analogue à celle du carmin d'indigo).

Nitrate mercureux. — Nitrate de plomb.

(Même observation que pour le nitrate d'argent, avec une sensibilité inférieure).

CRITIQUE COMPARATIVE DES MÉTHODES PAR OXYDATION ET DES MÉTHODES PAR RÉDUCTION

Nous avons renoncé aux méthodes par oxydation, qui pèchent à la fois par manque de sensibilité et par inexactitude, quand on n'a pas affaire à un indigo très pur.

Voyons jusqu'à quel point les méthodes par réduction sont exemptes de ce double reproche.

Dans ces méthodes, la fin de la réaction est marquée par un passage du vert au jaune clair, qui est très net : la sensibilité est donc suffisante.

Pour l'exactitude, ces méthodes prêtent à une critique : la solution réductrice dose, en même temps que l'indigo, un certain nombre de composés oxygénés ; le peroxyde de manganèse, celui de fer, etc., que la liqueur peut contenir.

L'idée du peroxyde de manganèse est à écarter, puisque ce corps se réduirait pendant la sulfonation en oxydant une quantité équivalente d'indigo. Il n'en est pas de même du fer, dont la présence n'a rien d'invraisemblable, et dont l'influence perturbatrice se ferait sentir.

Mais, ici encore, la méthode par réduction présente un grand avantage : tandis qu'on ne peut pas déterminer quantitativement l'action des matières organiques étrangères sur les réactifs oxydants, on peut, au contraire, fort bien doser le fer et déterminer son action dans le titrage. Nous verrons même que, dans la méthode de M. G. Engel, on peut éliminer cette action par un artifice, sans compliquer le titrage. La supériorité des méthodes par réduction nous paraît donc nettement établie.

ESSAIS PAR LIQUEURS TITRÉES RÉDUCTRICES

I. *Chlorure stanneux.* — Le sel d'étain en solution acide réduit l'indigo avec virage net. Mais la réaction est lente, variable suivant la température, de sorte que le procédé n'est pas applicable pour une détermination quantitative.

II. *Méthode à l'hydrosulfite de chaux* (Préparation de la liqueur). — On étend du bisulfite de sodium du commerce jusqu'à la densité de 1,25. On en met 100 centimètres cubes dans un ballon et on agite cinq minutes avec 20 grammes de poudre de zinc ; on étend à un litre, on sature par la chaux et on filtre rapidement. Cette liqueur, trop concentrée, a été étendue au 1/5 pour l'usage.

L'appareil employé consiste en un flacon à trois tubulures : La première donne passage à un entonnoir à robinet. La deuxième à un tube effilé rattaché à la burette par un caoutchouc muni d'une pince. La troisième tubulure porte un bouchon à deux trous permettant, dans l'appareil, une circulation de gaz d'éclairage que l'on brûle ensuite dans un bec quelconque. On introduit dans l'appareil une certaine quantité de carmin d'indigo, que l'on réduit exactement au moyen de l'hydrosulfite ajouté goutte à goutte. Puis on introduit, par l'entonnoir à robinet, un volume mesuré d'une solution d'indigo-type et on détermine la quantité d'hydrosulfite nécessaire pour la réduire. On obtient, de cette façon, la valeur des autres indigos par comparaison, en les traitant de même.

RÉSULTATS

25 cc.	indigo pur	1/1	exigent	10 cc. 1 hydrosulfite
25 cc.	» commercial	1/1	»	4 cc. 7 »

d'où 47 % d'indigo type dans l'indigo commercial.

100 cc.	indigo pur	1/5	exigent	9 cc. 0 hydrosulfite
100 cc.	» commercial	1/5	»	4 cc. 1 »

d'où 46 % d'indigo-type dans l'indigo commercial.

Le virage est net, surtout pour l'indigo pur et en solution étendue, mais on peut faire deux reproches à cette méthode :

1° La très grande instabilité de la solution d'hydrosulfite, qui change rapidement de titre à l'air :

2° La nécessité de titrer dans un courant de gaz d'éclaiaage.

III. *Méthode de M. Gustave Engel.* — M. G. Engel signalait, en 1895, au Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse (Procès verbaux, p. 61) la possibilité de titrer les indigos au moyen d'une solution de sulfate de vanadyle ; il donnait l'indication sommaire de la méthode, et la désignait à l'étude des chimistes qui s'occupent de ces essais.

Nous avons fait plus spécialement l'étude de ce procédé en faisant porter nos essais non plus sur deux, mais sur quatre indigos différents, préalablement sulfonés (1).

L'oxyde ou acide vanadique se présente sous forme d'une poudre rougeâtre, qui se combine à la fois aux bases en donnant des vanadates, et aux acides forts en donnant des sels vanadiques.

---

(1) Pour les deux indigos ayant servi aux essais précédents, les résultats ont été concordants avec ceux qu'avait donnés l'hydrosulfite.

Quand on réduit une solution acide de sulfate vanadique par le zinc, on observe deux degrés successifs de réduction. La solution de sulfate vanadique jaune devient verte ; le sulfate vanadeux ainsi obtenu est un réducteur comparable au bisulfite ; il réduit le permanganate et les sels ferriques, mais non l'indigo. Si l'on continue à faire agir le zinc à chaud sur la solution, elle devient bleu-violacée : c'est le sulfate de vanadyle de Würtz préconisé par M. G. Engel pour le titrage des indigos.

Cette solution absorbe l'oxygène de l'air pour redonner le sulfate vanadeux ; aussi change-t-elle rapidement de titre quand on la conserve, par exemple, dans un flacon moitié rempli et bouché. Quand on la transvase à l'air du flacon dans la burette, on constate un changement de titre très notable ; il faut, par suite, adopter un dispositif permettant de conserver et de transvaser la solution dans un courant de gaz inerte.

L'acide carbonique, ainsi que l'avait déjà fait remarquer M. G. Engel, est très propre à cet usage.

Quand on ajoute peu à peu la solution de sulfate de vanadyle dans une solution de carmin d'indigo, celle-ci s'éclaircit de plus en plus et devient verdâtre, puis jaune clair ; la teinte de passage est un gris verdâtre. Les produits de réduction ainsi obtenus se réoxydent rapidement à l'air en régénérant quantitativement l'indigo réduit. Il faut donc, ici encore, opérer dans une atmosphère inerte.

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés aux dispositions suivantes.

Préparation de la liqueur. — On dissout 10 grammes de vanadate d'ammonium dans 100 grammes acide sulfurique à 66° Bé, en chauffant doucement. Le liquide rouge obtenu est versé dans deux litres d'eau à 50°. On ajoute 50 grammes de poudre de zinc et on agite jusqu'à coloration bleu-violacée. On filtre et on laisse refroidir.

On met un volume mesuré de la solution d'indigo dans un flacon d'Erlenmeyer, à tubulure latérale (ceux que l'on utilise pour la filtration avec pression réduite). Ce flacon est fermé par un bouchon à deux trous : l'un donne passage à un tube effilé relié à la burette par un caoutchouc à pince ; l'autre à un tube courbé amenant le courant d'acide carbonique dans le fond de l'appareil.

Comme burette, nous avons employé la burette de M. Dupré, dont nous donnons ci-contre le croquis (1) ; malgré son apparente complication, cet appareil est peu fragile d'un maniement facile, et excellent pour ce genre de titrages ; nous y faisons barboter également de l'acide carbonique, et nous avons vérifié que la solution y garde son titre très longtemps en maintenant le courant de gaz inerte.

Titrage. — On commence par faire une solution-type d'indigo au moyen d'un indigo aussi pur que possible, que l'on titre au permanganate (nous savons que cette méthode convient pour des indigos raffinés), et on se sert de cette solution pour titrer celle de sulfate de vanadyle.

Une bonne précaution consiste à laver l'acide carbonique, avant de l'introduire dans des flacons laveurs à sulfate de vanadyle, afin d'absorber les petites quantités d'oxygène qu'il pourrait contenir. Il est bon aussi d'employer, pour toutes les opérations, de l'eau bouillie refroidie dans un courant d'acide carbonique.

La méthode ainsi employée donne, avec un peu d'habitude, d'excellents résultats. Nous avons obtenu, pour les quatre indigos essayés, des séries de résultats absolument concordants.

Cas où il y a des sels ferriques dans la liqueur. — On vérifie facilement la présence de quantités, même très faibles, de fer dans la liqueur d'indigo, en ajoutant de l'ammoniaque à une petite portion et en faisant bouillir, ce qui rassemble un précipité floconneux d'oxyde. Nous sommes arrivés à éliminer l'influence perturbatrice de ce peroxyde par l'artifice suivant :

Comme nous l'avons dit, le sulfate de vanadyle se réoxyde rapidement à l'air en sulfate vanadeux (solution verte), qui ne réduit plus l'indigo, mais qui réduit encore les sels ferriques. Nous avons vérifié ensuite, par des expériences directes, qu'en ajoutant un petit excès de cette solution verte à une solution d'acide sulfindigotique additionnée d'un peu de perchlorure de fer, on obtient le même résultat de titrage qu'avec le même acide sulfindigotique seul. L'action du fer est donc éliminée sans aucune complication de la méthode.

La sensibilité, toutefois, se ressent un peu de l'addition de quantités notables de solution verte ; il ne faut donc pas en ajouter un trop grand excès.

On peut, d'ailleurs, si l'on préfère, opérer de la façon suivante :

Traiter un poids connu d'indigo par l'acide nitrique, calciner et doser le fer dans les cendres. Déterminer d'autre part, par un titrage, l'action de la solution du sulfate de vanadyle sur les sels ferriques.

Calculer, d'après ces données analytiques, l'action perturbatrice du fer dans le titrage.

Critique comparative de la méthode a l'hydrosulfite et de la méthode au sulfate de vanadyle.

Ces deux méthodes sont analogues à la fois, dans leur principe, puisque ce sont des méthodes par réduction, et dans leur application pratique, puisqu'elles nécessitent toutes deux l'emploi d'une atmosphère inerte.

La préparation de la solution titrée est également facile et rapide dans les deux cas, et la sensibilité est à peu près la même. Toutefois, le procédé de M. Gust. Engel nous paraît avoir sur la méthode à l'hydrosulfite, quatre avantages :

1° La stabilité de la solution vanadeuse, qui, tout en étant faible, est supérieure, à celle de l'hydrosulfite ;

2° La possibilité d'employer comme atmosphère inerte, l'acide carbonique, d'un usage courant dans l'industrie ; en raison de sa densité, ce gaz balaye plus rapidement et plus complètement que le gaz d'éclairage le récipient où se fait l'opération. On ne peut pas employer l'acide carbonique avec l'hydrosulfite parce qu'il donne un précipité de carbonate de chaux. On recourt donc au gaz d'éclairage ; or, ce dernier est un produit complexe de composition variable, et on ne saurait affirmer jusqu'à quel point il peut être considéré comme *inerte*, c'est-à-dire sans action sur les produits en présence ;

(1) Voir la figure au *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, juillet-août 1897, p. 338.

3° La solution titrée d'hydrosulfite, ayant été saturée par la chaux, est légèrement alcaline. Quand on la fait couler dans la solution de carmin assez fortement acide, il se produit, de ce fait et du fait de la réaction, un échauffement au moment du contact. Il peut donc se former, à cause de l'instabilité de l'acide hydro-sulfureux, des réactions secondaires donnant lieu, par exemple, à de petites quantités de produits gazeux, entraînés par le courant de gaz d'éclairage avant d'avoir réagi. Rien de pareil ne peut se produire dans l'autre méthode, puisqu'on verse un sulfate réducteur dans le sulfate d'indigo ;

4° Enfin, la facile élimination des perturbations causées par la présence accidentelle du fer dans l'indigo.

Ces avantages nous paraissent donner une supériorité réelle à la méthode de M. G. Engel. Nous n'avons pas la prétention de l'avoir fixée, par cette étude, dans sa forme définitive ; mais nous espérons que de nouvelles observations viendront s'ajouter aux nôtres et les corriger, s'il y a lieu. Nous avons la conviction qu'elle deviendra, de cette façon, une très bonne méthode industrielle.

ESSAIS COLORIMÉTRIQUES

Ces essais ont porté sur les quatre indigos qui nous avaient servi à l'étude du procédé de M. Gust. Engel, sulfonés avec les précautions indiquées au début de ce travail. Ils ont été exécutés avec le colorimètre de Duboscq, dont le principe est le suivant :

Ramener des couches variables des deux liquides à présenter à l'œil la même teinte ; mesurer exactement l'épaisseur de ces deux couches. Les concentrations des solutions sont dans le rapport inverse des épaisseurs mesurées.

L'appareil permet d'amener, aussi exactement que possible, l'égalité d'intensité, et de mesurer l'épaisseur des couches liquides à 0,1 millimètre pris au moyen d'un vernier.

Nous avons obtenu les résultats suivants, que nous comparons avec ceux que donne le sulfate de vanadyle :

Colorimètre	100	88 à 92	50 à 53	30 à 32
Méthode de M. G. Engel	100	91,5	51	43

Conclusion des essais. — Cette méthode demande à être employée avec de grandes précautions :

1° Il faut faire un grand nombre d'essais et prendre des moyennes d'essais concordants ;

2° Il faut opérer sur des indigos dont la teneur ne soit pas trop différente (il suffit pour cela de régler la concentration).

3° Il faut opérer sur des teintes extrêmement claires. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en étendant nos indigos de façon qu'ils contenaient 0gr,1 d'indigo par litre, et en les examinant en couches de 5 millimètres d'épaisseur environ.

Appréciation de la méthode. — Cette méthode ne serait rigoureusement applicable que pour des solutions indigotiques ayant identiquement la même composition au point de vue colorimétrique, et ne différant que par la concentration, ce qui n'est le cas que très exceptionnellement pour des indigos commerciaux.

Un autre reproche grave à faire à la méthode est son peu de sensibilité, même quand un observateur moyennement exercé et doué d'une vue normale l'applique en s'entourant des précautions nécessaires ; de plus, cette sensibilité diffère beaucoup d'un observateur à l'autre.

Toutefois, grâce à sa rapidité, la méthode nous semble appelée à rendre des services dans certains cas particuliers où l'on n'aurait pas besoin d'une exactitude rigoureuse.

ESSAIS PAR TEINTURE (1).

I. *Teinture du carmin sur laine.* — On commence par faire une échelle de types, une fois pour toutes, avec Indigo pur 1/5. Dans une série de capsules on met :

200 centimètres cubes d'eau, un poids égal de laine (environ 3 grammes), et respectivement : 2, 2,5, 3, etc., jusqu'à 8 centimètres cubes de l'indigo pur 1/5. On teint au bain-marie jusqu'à épuisement du colorant, et on numérote les échantillons : 20, 25, 30, etc., jusqu'à 80.

On teint le même poids de laine, dans les mêmes conditions, avec l'indigo commercial 1/5 dont on prend 10 centimètres cubes. Si l'échantillon obtenu est identique au n° 45 de l'échelle, par exemple, il est clair que l'indigo essayé renfermait 45 $^0/_0$ de l'indigo-type. Pour notre indigo commercial, nous avons trouvé 45 à 50 $^0/_0$.

La méthode est rapide, une fois l'échelle faite, mais nous ne croyons pas qu'elle puisse donner une précision supérieure à 5 $^0/_0$, même pour des indigos d'une nuance à peu près pareille.

II. *Essai par cuvage sur coton.* — Cette méthode, essentiellement comparative, a été employée avec succès par M. Horace Kœchlin (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, t. XLVI, p. 540). On pourrait l'appliquer de la même façon que la teinture du carmin sur laine, c'est-à-dire en faisant à l'avance une échelle de teintes, et en teignant les indigos à essayer dans des conditions identiques. Mais cette méthode est peu sensible, comme le montre l'essai suivant :

On pèse 0 gr. 25, 0 gr. 50, 0 gr. 65, etc , jusqu'à 2 gr. 5 d'indigotine, et l'on en fait des cuves dans des bocaux de 2 litres fermés par des bouchons en caoutchouc. On met dans chaque bocal :

Le poids indiqué d'indigotine ;	20 cc. soude caustique à 38° B ;
40 gr. de poudre de zinc ;	125 cc. eau à 50°.

et on chauffe une heure environ, au bain-marie, à 40-45°, les cuves préalablement bouchées, en les agitant fortement l'une après l'autre.

Au bout de ce temps, les cuves sont jaune clair, c'est-à-dire complètement réduites. On verse dans chacune un demi-litre d'eau à 20° et on laisse digérer les cuves bouchées en les agitant jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de mousse à la surface.

On fait, dans chaque cuve, une trempe de 2 minutes, et on laisse oxyder les échantillons à l'air, 20 minutes ; on lave et on acidifie avec de l'acide sulfurique à 1 $^0/_0$. On lave à fond et on laisse sécher à froid.

(1) Ces essais portent sur l'indigo pur et l'indigo commercial qui ont servi aux premiers essais.

On obtient ainsi une gamme correspondant à des indigos espacés de 10 en 10 %.
On constate qu'à partir du 6e échantillon les différences de teintes sont difficilement appréciables.
Il faut donc, dans des essais de ce genre, opérer sur des teintes claires.
Nous avons fait ensuite un essai pour déterminer le temps au bout duquel un échantillon atteint, dans la cuve, sa charge maxima en indigo. Il existe une différence entre deux échantillons trempés quinze minutes et vingt minutes. Au contraire, deux échantillons trempés respectivement vingt minutes et une heure et demie étaient identiques. Il en résulte que les trempes d'essai doivent durer vingt minutes.
Elles doivent être faites à froid ; nous avons obtenu une gamme dégradée en faisant monter la température 18° à 58°, graduellement.
Cette méthode, quoique peu sensible, n'est ni longue, ni difficile ; elle offre l'avantage de renseigner sur la nuance que donne l'indigo dans les conditions mêmes de son emploi. Ce procédé, contrôlé par un titrage, fournirait, croyons-nous, d'excellents résultats.
Le mieux, dans ce cas, serait de peser exactement des quantités d'indigo (voisines de 0 gr. 2 pour obtenir des teintes claires) inversement proportionnelles à leurs prix de vente, c'est-à-dire des prix égaux des différents indigos, et d'en faire des cuves, comme nous l'avons dit ci-dessus.
Tremper dans ces cuves, vingt minutes, des échantillons de calicot à une température de 16 à 20° et voir quelle est la cuve qui a donné le meilleur résultat.

Conclusions

Les méthodes par oxydation nous semblent très inférieures, et la méthode colorimétrique ne saurait être employée qu'avec beaucoup de réserve, et dans des cas particuliers.
Entre les méthodes par réduction essayées, celle de M. G. Engel nous paraît la meilleure, à plusieurs points de vue. Nous croyons que cette méthode, associée aux essais par teinture qui donnent de bons résultats qualitatifs, constituerait, pour l'industrie, un bon procédé d'essai des indigos.

CORRESPONDANCE

Observation relative à la note de M. E. Andréoli, intitulée : « L'ozone, sa production industrielle et ses applications ».

Par **M. D. Tommasi.**

Dans le remarquable travail de M. Andréoli que vient de publier le *Moniteur scientifique* du mois d'octobre, p. 735, ce savant fait observer avec raison « que les méthodes de dosage de l'ozone sont aujourd'hui les mêmes qu'il y a trente ans, et qu'aucun traité n'indique de méthode pour la détermination quantitative de l'ozone fabriqué industriellement par l'électrisation de l'air atmosphérique, c'est-à-dire en présence des composés nitreux. »

Qu'il me soit permis à ce propos de rappeler que j'avais imaginé, il y a quelques années (1), un appareil à l'aide duquel l'on pouvait effectuer le dosage de l'ozone lors même que ce corps se trouvait en présence d'autres produits oxydants.

L'appareil en question se compose d'un aspirateur continu, muni d'un tube en cuivre ou en verre, dont l'extrémité est formée de deux branches. A l'une de ces branches, l'on adapte, au moyen d'un tube en caoutchouc, un appareil à trois boules (celui dont on se sert ordinairement pour le dosage de l'ammoniaque). A l'autre branche, on relie un autre appareil à trois boules, semblable au précédent, mais muni, du côté où l'air doit entrer, d'un tube en platine de 30 centimètres environ de longueur sur 1 centimètre de diamètre, rempli de mousse de platine. Pour faire fonctionner cet appareil, il suffit de verser dans les récipients à trois boules un volume déterminé d'une solution titrée d'arsénite de sodium et de chauffer, soit au moyen du gaz, soit avec une lampe à alcool, le tube en platine. On ouvre alors le robinet de l'aspirateur et l'on fait passer lentement l'air à travers les appareils contenant la solution d'arsénite.

Après quelque temps, on cesse de faire passer l'air à travers la solution d'arsénite, et l'on dose au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium la quantité d'arséniate formée dans chaque appareil à boules.

Soit x la quantité d'arséniate trouvée dans l'appareil à boules n'ayant pas de tube en platine, et y la quantité d'arséniate produite dans l'autre appareil ; $x - y$ représentera exactement la richesse en ozone de l'air ou du mélange gazeux.

En effet, dans l'appareil à boules, dépourvu de tube en platine, on aura dosé non seulement l'ozone, mais encore tous les produits pouvant avoir une action oxydante sur l'arsénite, tandis que dans l'autre appareil, muni du tube en platine, on aura dosé les mêmes produits oxydants que précédemment, moins l'ozone, puisqu'il a été transformé en oxygène ordinaire lors de son passage sur la mousse de platine chauffée.

On peut donc, au moyen de cet appareil, doser l'ozone, même en présence d'autres produits pouvant exercer une action oxydante sur l'arsénite de sodium.

---

(1) Voir le *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, par D. Tommasi, p. 134.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIe — IIe PARTIE

Livraison 672 DECEMBRE Année 1897

ACTION DES ALCALIS CAUSTIQUES ET DES CARBONATES ALCALINS SUR LES DIFFÉRENTES MODIFICATIONS DE L'ACIDE SILICIQUE

Par MM. **G. Lunge** et **C. Millberg**.

La manière dont se comportent les différentes modifications de l'acide silicique vis-à-vis des solutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins est d'une grande importance d'abord pour l'analyse chimique des silicates naturels et artificiels et ensuite pour l'étude scientifique des mortiers et des ciments. En premier lieu, on observe que l'acide silicique cristallisé (silice à l'état de quartz) et l'acide silicique amorphe se comportent différemment ; l'acide silicique amorphe lui-même peut aussi se comporter de diverses manières suivant qu'il se trouve à l'état libre dans les minéraux, ou qu'il vient d'être séparé de ses combinaisons (à l'état d'hydrate ou « Hydrogel ») et suivant la température à l'action de laquelle cette dernière variété a été soumise.

C'est un problème déjà ancien, posé bien souvent, mais reconnu très difficile que la séparation quantitative exacte de l'acide silicique quartzeux, de l'acide silicique libre amorphe et de l'acide silicique à l'état de silicate. Voici quelques brèves données extraites des nombreux travaux publiés sur ce sujet.

Rose (Handb. d. anal. Chem. 6e éd. all. I, 751) et *Fresenius* (Anl. z. quant. Anal. 6e éd. all. I, 207) enseignent que l'acide silicique amorphe, tiré des silicates par l'action d'un acide, est facilement soluble dans les alcalis caustiques et les carbonates alcalins, tandis que ces solutions alcalines n'ont qu'une action très faible et très lente sur l'acide silicique à l'état de quartz. Ces deux auteurs prescrivent, pour la séparation analytique de ces deux sortes de silice, de les soumettre à une ébullition avec des solutions de carbonates alcalins.

Rammelsberg observa (Pogg. Ann. 112, 182) que toute silice soluble dans une lessive de potasse caustique n'appartient pas nécessairement à la modification amorphe. En faisant bouillir de la poudre de quartz avec une lessive de potasse à 30 %, il remarqua que, par heure, il se dissolvait 2,5 %. SiO^2 ; d'un autre côté, les diverses variétés d'opale ne se dissolvaient jamais complètement, de sorte qu'une séparation de l'opale et du quartz par la potasse caustique n'est pas possible. (Il faut remarquer, il est vrai, que la dissolution incomplète de l'opale est en rapport avec la plus ou moins grande pureté de celle-ci Nous avons trouvé qu'une opale, provenant de la collection minéralogique de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich, et qui n'était souillée que par 0,5 % d'alumine et d'oxyde de fer, se dissolvait complètement, comme nous le verrons plus loin, par une cuisson de deux heures dans une lessive à 10 % de potasse ou de soude. Le résidu se compose de silicates très acides d'alumine, de chaux, etc., et sa composition est très différente de celle du minéral primitif ; ceci est déjà visible par l'aspect volumineux et floconneux que nous avons pu observer dans toutes nos recherches sur l'opale, l'analcime, le kaolin, le trass, etc. ; nous avons pu également le confirmer toujours par l'analyse chimique.

Scherer (Liebig's Jahresbericht, 1859, 149), *Maschke* (Liebig's Jahresbericht, 1855, 365), *A. Müller* (J. f. prakt. Ch. 98, 14), *Fuchs* (Pogg. Ann. 31, 577), *Janzsch* (Pogg. Ann. 126, 503) et d'autres encore ont fait des observations analogues aux précédentes.

D'après *Frémy* (Ann. chim. phys. [3] 38, 327) les carbonates alcalins n'ont aucune action sur le quartz, tandis que celui-ci est dissous, aussi bien que le silex, par les alcalis caustiques.

En contradiction avec les auteurs précédents, *Michaëlis* prétend que les alcalis caustiques n'ont pas d'action sur le quartz. Cette affirmation se trouve exprimée déjà dans son livre : « Les mortiers hydrauliques » (1869). Nous trouvons plus tard (Chem. Zeit. 1895, 1422), l'assertion bien

précise qu'une lessive à 10 % de Na^2O par une ébullition prolongée,et que les lessives plus fortes, à la température du bain-marie, n'attaquent absolument pas la silice quartzeuse. Si, après ce traitement, on observe l'apparence du quartz en solution, ce fait serait dû à ce que le quartz *en fine poussière* est entraîné mécaniquement à travers le filtre. Les carbonates alcalins, auxquels en 1869 Michaëlis attribuait encore la même valeur qu'aux alcalis caustiques, sont rejetés complètement par lui en 1895 ; il se base pour cela principalement sur des essais opérés avec du trass (Chem. Z. 1895, 1423 et 2297) ; on ne pourrait en dissoudre que 1 à 3 % avec le carbonate de soude, tandis qu'avec la soude caustique on obtient en solution plus de 16 %. C'est en se basant sur ces essais que Michaëlis contredit très nettement les résultats de *Lunge* et *Schochor-Tscherny* (Zeitsch. für ang. Ch. 1894, 481), qui préfèrent, comme tous les auteurs précédents, pour la séparation des diverses silices, des solutions de carbonate de soude, parce que ces solutions attaquent très peu l'acide silicique quartzeux, tandis que les alcalis caustiques l'attaquent certainement. Cette méthode, c'est-à-dire la séparation par le carbonate de soude, est déclarée complètement fausse par Michaëlis.

En raison de la grande assurance avec laquelle Michaëlis présenta ses résultats et de l'autorité dont il jouit auprès de beaucoup de fabricants de ciment, il ne nous parut pas convenable d'ignorer ses affirmations, quoiqu'elles fussent en contradiction avec les observations de tant de chimistes distingués et avec les recherches exécutées par l'un de nous en collaboration avec Schochor-Tscherny. Nous nous proposâmes donc de faire une recherche très complète sur la manière dont se comportent les diverses modifications de l'acide silicique vis-à-vis des dissolvants indiqués plus haut, en tenant compte spécialement, mais beaucoup plus qu'elles ne l'auraient mérité, des prescriptions et des assertions de *Michaëlis*.

Nous pouvons déjà affirmer, d'après le résultat de nos essais, que la méthode proposée par Michaëlis,et qu'il suit depuis tant d'années pour séparer par les alcalis caustiques la silice quartzeuse de la silice capable de se combiner, c'est-à-dire « active », est complètement inutilisable ; que, par contre, le mode de séparation suivi par tous les autres auteurs, sans constituer une méthode idéalement exacte, donne des résultats utilisables, lorsqu'il s'agit de la séparation du quartz et de la silice *vraiment libre* et capable d'entrer en combinaison. *Les deux* méthodes sont mauvaises, pour les opales, si celles-ci ne sont pas très pures. Dans le trass et les pouzzolanes, il y a très peu ou point de silice libre « active », de sorte qu'on ne saurait raisonnablement employer le carbonate de soude pour traiter le minéral brut (avant qu'il ait été traité par l'acide chlorhydrique). Michaëlis confond toujours d'une façon inadmissible l'acide silicique des silicates, qui est attaquable par la chaux, avec l'acide silicique libre. Son affirmation que la silice extraite des silicates et chauffée à l'incandescence au chalumeau n'est plus attaquée ou du moins n'est plus complètement dissoute par la solution de carbonate de soude, se trouve en contradiction flagrante avec les faits.

Méthode d'essai

Pour traiter la substance par des lessives alcalines, nous avons fait exclusivement usage de capsules de platine ; des essais opérés dans des capsules d'argent montrèrent qu'un peu d'argent se retrouve toujours dans la solution. Ces essais furent suspendus.

Les lessives caustiques ont été, il est vrai, conservées dans des flacons en verre ; mais chaque fois, au moment de l'essai, on déterminait l'acide silicique contenu, et on en tenait compte dans le calcul. Les carbonates de soude et de potasse furent toujours pesés à l'état solide ; il suffit donc de déterminer une fois pour toutes la teneur en acide silicique de ces substances « chimiquement pures » et d'en tenir compte dans le calcul des résultats.

Dans les opérations subséquentes, c'est pendant la filtration seulement que les solutions furent en contact avec du verre ; quelques essais montrèrent que les lessives caustiques n'ont aucune action sensible pendant le peu de temps où elles sont en contact avec l'entonnoir de verre. Ainsi, toutes les erreurs provenant des ustensiles et des réactifs furent éliminées ou déterminées.

Pour les filtrations, on fit exclusivement usage de filtres « durcis » de Schleicher et Schüll (7 centimètres de diamètre) qui résistent parfaitement, même à chaud, aux lessives alcalines concentrées, et qui retiennent mieux que les filtres ordinaires les fines particules de poussière.

Une question de haute importance était d'empêcher la poussière fine de quartz de passer à travers les filtres, puisque c'est grâce à ce phénomène que, d'après *Michaëlis*, *Lunge* et *Schochor-Tscherny* auraient trouvé le quartz attaquable par les alcalis caustiques ; toujours d'après *Michaëlis*, le quartz n'est pas dissous, mais entraîné mécaniquement au lavage. Il est vrai que ce reproche devrait atteindre aussi *Rose*, *Fresenius*, *Rammelsberg*, etc., qui n'étaient pas précisément de mauvais analystes.

Il est néanmoins vrai que la poussière la plus fine a une tendance à traverser le filtre, surtout vers la fin du lavage ; mais ceci n'échapperait à l'observation d'aucun chimiste. *Fresenius* et *Rose* recommandent, pour éviter cet inconvénient, une addition d'alcool, de carbonate de soude, de soude caustique ou de potasse caustique. Comme cette particularité avait une importance tout à fait spéciale dans le cas actuel, nous avons fait quelques essais à ce point de vue.

La dilution de l'eau de lavage avec le double de son volume d'alcool à 95° parvint à empêcher le passage à travers le filtre de la poudre de cristal de roche débarrassée par lévigation de la fine poussière, mais ne donna aucun résultat avec la poudre blutée et contenant encore de cette poussière fine. Les autres moyens indiqués plus haut n'auraient pas été praticables Nous arrivâmes au but par le moyen que l'un de nous a indiqué autrefois pour rendre utilisable la méthode proposée par Watson pour la détermination rapide du soufre dans les pyrites grillées, et qui ne réussit pas sans cet artifice, à cause du passage de l'oxyde de fer à travers le filtre (1) : on sature la solution de chlorure de sodium, et termine le lavage par une solution concentrée de chlorure de sodium ; par ce procédé on obtient toujours un liquide filtré parfaitement limpide. Pour être complètement sûrs du résultat, nous avons laissé, pour *tous* les essais que nous décrivons, le liquide filtré reposer douze heures, et nous n'avons *jamais* remarqué de trouble ou de dépôt. Ainsi, l'objection que Michaëlis souleva autrefois (2), à savoir que la silice trouvée dans le liquide filtré après traitement du quartz par des lessives alcalines traverse le filtre sous forme *solide* et *non en solution*, est absolument et définitivement réfutée.

Le passage mécanique à travers les pores du filtre a lieu, comme on sait, beaucoup moins au commencement du filtrage, alors que le liquide est fortement alcalin, que vers la fin ; c'est pourquoi nous lavons le précipité jusqu'à la fin avec la solution de chlorure de sodium.

I. — Action des alcalis caustiques et des carbonates alcalins sur l'acide silicique à l'état de quartz

Les essais furent exécutés sur du cristal de roche complètement pur, limpide, purifié des traces d'oxyde de fer par ébullition dans de l'acide chlorhydrique. Ce cristal fut pulvérisé dans un mortier d'acier neuf, muni d'une fermeture à vis en laiton, pour empêcher la poudre fine de s'échapper, puis bluté à travers une gaze de soie à deux mille mailles environ par centimètre carré.

Pour éliminer le fer introduit par la pulvérisation, le produit fut de nouveau soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, puis soigneusement lavé ; du même coup, on procédait à une lévigation, en laissant, après chaque lavage, le liquide reposer dix à vingt minutes, et en séparant par décantation le dépôt du liquide trouble. Vers la fin de ce traitement, le dépôt se rassemblait en peu de minutes et le liquide restait clair. De cette manière, nous préparâmes deux qualités :

1) *Poudre grossière* (tout ce qui avait passé à travers la gaze à bluter indiquée plus haut ;

2) La *fine poussière*, c'est-à-dire le produit qui se déposait lentement, souvent après deux jours seulement, des eaux de lavage, et qu'on ne pouvait purifier que par une longue et pénible décantation exigeant un travail d'environ deux semaines ; cette poussière, lorsqu'elle est en suspension dans l'eau, traverse tous les filtres.

En traitant ces poudres par le carbonate de soude et de potasse, et en tenant compte de la quantité de silice contenue dans les réactifs, on obtient dans les deux cas, c'est-à-dire avec la poudre grossière comme avec la poussière fine, 99,75 °/₀ d'acide silicique soluble sans résidu dans l'acide fluorhydrique. Comme, dans l analyse, de petites pertes mécaniques sont inévitables, nous pouvons considérer les deux substances ainsi préparées comme de l'acide silicique quartzeux chimiquement pur.

Pour les essais, les poudres furent pesées directement dans des capsules de platine munies d'une marque à la contenance de 50 centimètres cubes. On remplissait les capsules du réactif jusqu'au trait, et durant le cours de l'essai on maintenait le même niveau par addition d'eau distillée. On filtrait ensuite très chaud à travers un filtre durci qui résistait même à une lessive caustique à 30 °/₀, et on lavait en ajoutant au commencement un peu du réactif alcalin additionné d'alcool ou avec la solution de chlorure de sodium, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fut plus rougie par la phénolphtaléine.

Dans les liquides filtrés on déterminait l'acide silicique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, etc. Chaque fois, le produit obtenu était contrôlé au moyen de l'acide fluorhydrique. Dans les premiers essais nous avons aussi déterminé le résidu insoluble en calcinant le filtre. Il est inutile d'ajouter que, dans tous nos essais, nous avons déterminé la teneur (très minime d'ailleurs) des réactifs en acide silicique, et l'avons portée en diminution. Pour ne pas rendre ce mémoire trop long, nous nous contenterons d'indiquer les résultats, sans mentionner les poids des substances essayées, ni les autres calculs ; nous voulons cependant indiquer que nous avons toujours traité environ 0 gr. 6 à 0 gr. 8 de la poudre grossière, et 0 gr. 5 de la poussière fine par 50 centimètres cubes du dissolvant.

A. *Par digestion de la poudre grossière au bain-marie avec une solution d'hydrate de potasse à* 15 °/₀, nous avons obtenu :

Essai	SiO^2 en solution	Diminution de poids de la substance
Nos 1	0,70 p. 100	1,22 p. 100
2	0.58 —	1,35 —
3	0.59 —	1,52 —
4	0,60 —	1,10 —

(1) Lunge, *Zeitsch. f. angew. Ch.*, 1892, 447. — (2) *Chem. Ztg.*, 1895, 1422 et 2002.

La différence assez considérable entre la quantité de SiO^2 trouvée en solution et la diminution de poids de la substance primitive n'est pas due, ou ne l'est que pour une partie minime, aux impuretés contenues encore dans la substance d'essai ; elle a surtout pour cause les pertes mécaniques inévitables dans les opérations. Comme la détermination de SiO^2 dans les solutions est en tous cas plus exacte et plus sûre, nous n'avons pas déterminé dans la suite la diminution de poids de la substance primitive.

B. *Traitement de la poudre grossière de quartz par une ébullition de deux heures avec une lessive de potasse à 15 °/₀.* — Nous avons traité deux fois l'une après l'autre la même substance pour voir si la lessive dissout plus de silice au commencement qu'à la fin de l'opération.

Essai	Dissous à la première cuisson	Dissous à la deuxième cuisson
Nos 5	1,96	1,81 p. 100
6	2,00	2,00 —

Les essais suivants n'ont été faits qu'une seule fois, et dans chaque cas avec une ébullition de deux heures :

			En solution
C	Nos 7	Lessive de potassse à 10 °/₀	1,06 p. 100
D	8	Solution de carbonate de potassium à 15 °/₀	traces
E	9	Solution de carbonate de sodium à 15 °/₀ .	traces

Les essais suivants étaient destinés à examiner la façon dont se comporte la « poussière fine ».

F. *Digestion de deux heures au bain-marie avec une lessive de potasse à 15 °/₀.* — La même quantité de substance fut soumise à ce traitement trois fois consécutives. En solution :

	Premier traitement	Deuxième	Troisième
Essai 10	6,70	4,10	2,74 °/₀

Comme on devait s'y attendre, le premier traitement avait dissous la plus grande quantité, et le troisième la plus petite ; en effet, la poussière fine obtenue par lévigation doit présenter des différences dans la grosseur des grains, et conséquemment être plus ou moins attaquable, tandis que le résidu plus grossier de la lévigation doit être plus homogène ; nous avons vu aux essais 5 et 6 que la même substance, traitée plusieurs fois, présentait la même solubilité. Dans l'essai 10, le troisième traitement accuse encore une attaque plus grande de la poussière fine que de la poudre grossière ; cependant, la partie tout à fait fine avait été sûrement dissoute pendant les deux premiers traitements. La marche des essais démontre clairement que l'attaque est en rapport avec la surface, et par conséquent avec la finesse de la poudre. Il n'est pas nécessaire de faire remarquer encore une fois que, dans ces essais, il ne peut être question d'un passage du quartz à l'état solide à travers le filtre.

G. *Digestion de deux heures de la poussière fine de cristal de roche au bain-marie avec divers réactifs.*

		En solution SiO^2 °/₀
Essai 11	Lessive de soude à 5 °/₀.	7,48
12	Solut. de carbonate de sodium à 5 °/₀ .	3,84
13	Solution (nouvelle substance)	3,78

H. *Ebullition de deux heures de la poussière fine de cristal de roche avec les réactifs suivants.*

		En solution SiO^2 °/₀
Essai 14	Lessive de potasse à 10 °/₀.	21,36
15	— — —	22,48
16	— — à 5 °/₀.	16,84
17	— de soude à 10 °/₀.	19,80
18	— — à 5 °/₀.	16,20
19	Sol. de carbonate de sodium à 15 °/₀ .	10,92
20	— — — à 10 °/₀ .	8,52
21	— — — à 5 °/₀ .	5,90
22	— — — à 5 °/₀ . (nouvelle substance)	6,52
23	Sol. de carbonate de sodium à 1 °/₀ .	2,10
24	— — de potassium à 15 °/₀ .	9,10
25	— — — à 10 °/₀ .	6,96
26	— — — à 5 °/₀ .	6,36

En lavant par décantation la « poussière fine » de cristal de roche, nous avions obtenu une petite quantité d'un liquide laiteux qui resta dans le même état après plusieurs semaines de repos ; 50 centimètres cubes de ce liquide furent évaporés avec un acide, etc., et le résidu traité par l'acide fluorhydrique ; nous y trouvâmes 0gr.0055 SiO^2. En dissolvant dans ce « lait de cristal de roche » assez d'hydrate de potasse solide pour former une solution à 15 °/₀ KOH, le tout fut dissous par une ébullition de deux heures, et l'on obtint un liquide limpide et clair. (Essai 27).

Ce résultat, ainsi que la grande quantité de cristal de roche en poussière fine qui se dissolvait en deux heures d'ébullition dans une lessive de potasse ou de soude à 10 % et même à 5 % (essais 14-18), firent naître l'idée que l'on pourrait dissoudre *complètement* la poussière fine par une durée plus longue du traitement. Cependant, comme on ne peut éviter un affaiblissement de la lessive par absorption de l'acide carbonique de l'air, surtout si l'essai dure longtemps, nous avons préféré renouveler souvent la lessive ; de petites pertes sont dans ce cas, il est vrai, inévitables.

Essai 28.— 0 gr. 65 de cristal de roche en poussière fine furent maintenus pendant huit heures à l'ébullition dans une lessive de potasse à 15 % ; 46,40 % furent dissous. Le résidu fut traité six heures avec de la lessive fraîche en solution : la perte atteignit 18,92 % du poids primitif. Par un troisième traitement de six heures, 16,30 % furent dissous ; après deux autres traitements analogues, par conséquent *après trente-deux heures d'ébullition avec une lessive à 15 % de potasse, le cristal de roche avait été complètement dissous.*

Essai 29.— Avec une lessive de soude à 15 %, après six heures 35,35 % étaient en solution ; après cinq traitements de six heures, en somme trente heures, le tout était dissous.

Des essais sur le cristal de roche que nous venons d'exposer, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : La poudre blutée à travers une gaze fine, mais privée par lévigation des parties les plus fines (essais 1–9) et ces parties plus fines elles-mêmes, qui sont, comme nous l'avons démontré, chimiquement identiques aux parties grossières (10-29) se comportent, vis-à-vis des solutions d'alcalis caustiques et de carbonates alcalins, d'une manière remarquablement différente. La poudre « grossière » n'est pas attaquée par l'ébullition avec les solutions concentrées des *carbonates alcalins* (essais 8 et 9) tandis que quelques unités % de la poussière fine passent déjà en solution par une digestion au bain-marie (essais 12 et 13) ; par l'ébullition, cette proportion atteint 11 %(essais 19 à 26); une solution de carbonate de soude à 1 % a elle-même une action très perceptible (essai 23). Les *alcalis caustiques* agissent naturellement beaucoup mieux. Une digestion au bain-marie dissout plus de 1/2 % de poudre grossière (essais 1 à 4), l'ébullition en dissout environ 1 % par heure (essais 5 et 6). La « poussière fine » abandonne à la lessive plus de 10 % après une digestion de six heures au bain-marie, plus de 35 % après une ébullition de six heures, et 100 % en trente à trente-deux heures (essais 28 et 29) ; la poudre la plus fine, le lait de cristal de roche, est complètement dissoute en deux heures (essai 27).

La silice quartzeuse à l'état de très grande division est donc une substance assez soluble dans les alcalis caustiques et ne résiste même pas aux carbonates alcalins ; une poudre relativement plus grossière, mais tamisée à travers la gaze la plus fine, résiste complètement aux carbonates alcalins, et est faiblement soluble dans les alcalis caustiques.

Ces deux modifications, différentes seulement par la grosseur des grains, d'une substance chimiquement et cristallographiquement identique, se comportent donc comme deux corps distincts.

Il nous semble que, dans les recherches antérieures, on n'a pas suffisamment tenu compte de ce phénomène qui est d'une si grande importance pour l'analyse et pour l'étude du rôle de l'acide silicique dans les ciments. C'est un fait connu et évident que l'action chimique des corps liquides sur les corps solides a lieu d'autant plus facilement que ceux-ci sont plus divisés, c'est-à-dire, qu'ils offrent à l'attaque une plus grande surface. Mais, que d'aussi énormes différences de réaction, dans un corps aussi peu attaquable que le quartz, soient causées par des différences, en apparence minimes, dans la grosseur des grains, c'est ce que nos recherches viennent probablement de mettre en lumière pour la première fois.

L'un de nous (Zeitsch. für angew. Ch. 1895, 593 et 689) a déjà fait remarquer, dans sa polémique avec *Michaëlis*, qu'une méthode de séparation des diverses modifications de la silice est complètement illusoire, si elle ne tient pas compte de l'action variable des dissolvants sur la même substance à différents états de finesse. Comme preuve, il avait cité l'action essentiellement différente de la limaille de zinc et de la poudre de zinc sur l'eau.

Il est naturellement important de connaître dans quel rapport se trouvent en pratique les diverses grosseurs de grain. Par les pulvérisations que nous avons exécutées au mortier d'acier, nous avons obtenu assez régulièrement avec tous les minéraux essayés, cristal de roche, quartz, opale, feldspath, etc., entre poussière fine et poudre grossière (celle-ci passant encore la plus fine gaze à bluter), le rapport 1 : 2. En tout cas, il doit se trouver toujours en assez grande quantité (comme Michaëlis lui-même le fait observer) de la poussière fine dans le ciment broyé, le trass, les marnes, les argiles, etc. ; une méthode de séparation qui néglige la solubilité, dans les alcalis, du quartz en poussière fine n'a aucune valeur.

Quoique, dans nos essais, il ne puisse être question du passage de la poussière fine de quartz à travers les filtres, il reste avéré qu'une solution de carbonate de sodium à 1 % a déjà une action perceptible (essai 23) et la conclusion s'impose *que nous ne possédons aucune méthode permettant la séparation exacte de l'acide silicique quartzeux des autres modifications amorphes*, et que nous n'en posséderons probablement jamais ; car enfin, tout acide silicique est

« actif » puisque cette propriété dépend aussi bien de l'état de division mécanique que des différences physiques et chimiques, de la cristallisation, etc.

La *température* d'action des dissolvants a aussi une importance analogue à celle de la grosseur des grains. A l'ébullition, il se dissout en moyenne trois fois autant de substances que dans la digestion au bain-marie. La poussière fine de quartz peut être complètement dissoute par l'ébullition dans les alcalis caustiques.

On pourrait trouver étrange que des solutions d'hydrate de sodium et de carbonate de sodium dissolvent, à concentration égale, un peu plus de quartz que les solutions des composés du potassium. Ceci provient probablement du fait qu'à égale teneur centésimale, il existe beaucoup plus de molécules dans les composés du sodium.

Pour prouver avec certitude cette solubilité dans les carbonates alcalins du quartz finement divisé, ce qui paraît en désaccord avec les résultats obtenus autrefois, nous avons exécuté encore quelques essais avec un autre cristal de roche provenant du Gothard. Après pulvérisation, blutage et lévigation, nous obtenons de nouveau une partie de poussière fine et deux parties de poudre grossière. En traitant cette poussière fine, il s'en dissout :

Essai 30	Digestion avec une lessive de soude à 5 °/₀	6,04 °/₀
31	Digestion avec une solution de carbonate de sodium à 5 °/₀.	3,84 °/₀

Ces résultats sont presque identiques à ceux que nous avons obtenus aux essais correspondants, n°s 11 et 12.

Nous citerons d'autres essais exécutés pour l'étude de la séparation du quartz et de la silice active dans des substances à grains mélangés. Mais ce que nous avons indiqué jusqu'à présent suffit déjà pour *prouver définitivement que le quartz est fortement soluble dans les lessives alcalines*, et que les méthodes analytiques qui supposent le contraire sont complètement inutilisables.

Ceci démontre clairement aussi l'inexactitude entière de l'incompréhensible assertion de *Michaëlis* (Chem.Z. 1895, 1422) : « Une lessive à 10 °/₀ (10 °/₀ Na^2O), même par une ébullition prolongée, n'attaque absolument pas le quartz ».

II. — Les hydrates de l'acide silicique

Pour notre étude, il est indifférent de considérer la silice hydratée comme formée d'hydrates véritables, ou, d'après *van Bemmeler* (Zeitsch. für anorg., Ch. 13, 233) d' « hydrogels », puisque ces derniers sont aussi soumis aux rapports atomiques.

(32). — Notre substance d'essai fut préparée par l'action du fluorure de silicium sur l'eau ; la gélatine obtenue fut lavée complètement et conservée sous l'eau. Après une *dessiccation à l'air* pendant une semaine, le produit contenait 16,65 °/₀ H^2O. La formule $3SiO^2$, $2H^2O$ demande 16,62 °/₀ H^2O. *Doveri* (Ann. chim. phys. [3] 21,40) trouva, pour une substance préparée et traitée d'une manière analogue, la formule SiO^3, HO, d'après l'ancienne notation, ce qui correspond exactement à la nouvelle formule citée plus haut. *Frémy* (Pogg. Ann. [3] 38, 336) trouva la même composition pour la silice desséchée dans le vide. *Rammelsberg*, par contre (Berl. Ber. 5, 1006) prétend que la silice desséchée à l'air n'a pas une teneur constante en eau.

Notre silice desséchée à l'air était complètement soluble dans une solution à 1 °/₀ de carbonate de soude au bain-marie, ou à l'ébullition en quelques minutes.

Après huit jours de dessiccation en présence de *l'acide sulfurique concentré*, la silice gélatineuse avait la même teneur en eau (16,62 °/₀) et se comportait de la même façon vis-à-vis de la solution de carbonate de soude.

(33). — Après dessiccation à 100°, la teneur en eau du produit était de 13,60 °/₀ ; la formule $2SiO^2$, H^2O réclamerait une teneur de 13,05 °/₀ H^2O ; cette substance se dissolvait à l'ébullition en peu de minutes, au bain-marie en dix minutes, dans une solution à 1 °/₀ de carbonate de soude.

(34). — Desséchée à 200°, cette substance se dissolvait encore complètement, quoique un peu plus lentement, au bain-marie ; la teneur en eau était de 5,66 °/₀ ce qui correspond exactement à la formule $5SiO^2$, H^2O.

(35). — Le produit chauffé à 300° se comporte de même ; il a une teneur de 3,40 °/₀ H^2O ; la formule $9SiO^2$, H^2O réclame 3,2 °/₀ H^2O.

(36). — Une autre portion du produit fut chauffée dans une capsule de platine sur la flamme, haute de 17 centimètres, d'un brûleur de Bunsen, de telle façon que le fond de la capsule devint à peine rouge. Contrairement aux données ordinaires, toute l'eau fut chassée par cette opération, car il ne se produisit aucune perte de poids lorsque la substance fut ensuite chauffée au rouge vif. Cette silice, *anhydre*, mais *faiblement calcinée*, ne se dissolvait plus complètement dans une solution à 1 ou 5 °/₀ de carbonate de soude par une digestion d'une demi-heure au bain-marie, mais bien par une ébullition de deux heures.

(37). — Après avoir été chauffée à l'incandescence sur le feu très vif d'un chalumeau, la silice

ne se dissolvait plus qu'en partie dans une solution à 1 % de carbonate de soude, même après une ébullition répétée trois fois, ni après une digestion de trois heures au bain-marie dans une solution à 5 % de carbonate de soude ; mais la dissolution était complète par une ébullition répétée trois fois avec une solution à 5 % de carbonate de soude.

Nous voyons donc que l'acide silicique *réellement pur*, préparé par le fluorure de silicium, est encore soluble, même après calcination, dans une solution à 5 % de carbonate de soude, et, par conséquent, encore éminemment « actif ». *Fresenius*, *Rose* et d'autres ont obtenu le même résultat avec de la silice tirée des silicates alcalins, quand elle était *complètement purifiée* des bases ; par contre, la silice *impure* ainsi traitée résiste souvent aux dissolvants. Ce phénomène rappelle tout à fait la façon dont se comporte la silice sous forme d'opale, et peut être considéré comme un caractère général de la silice amorphe ou « active ».

Ces essais démontrent l'inexactitude complète des assertions de *Michaëlis* (Chem. Zg. 1895, 1422, 2002, et 2296) : cet auteur prétend que la silice amorphe et active ne se dissout jamais complètement par l'ébullition des solutions de carbonate de soude Nous voyons au contraire que ceci est possible et facile, même après calcination au feu violent d'un chalumeau.

Cette erreur de *Michaëlis* se rattache à une autre erreur (incompréhensible, du reste, après tant de recherches exécutées autrefois, et qui sont toutes d'accord en ce point) ; Michaëlis s'obstine à ne pas reconnaître la solubilité du *quartz* dans les alcalis caustiques, et considère comme silice « active », par opposition au quartz, tout ce qui, après le traitement par le carbonate de soude, se dissout encore dans la soude caustique.

Les conclusions qu'il tire de ses essais avec le trass sont, comme nous le verrons au § V, tout aussi erronées, puisque le trass ne contient pas d'autre silice *libre* que le quartz lui-même.

III. — Opale

Nous avons utilisé pour nos essais une opale d'un blanc laiteux provenant du musée minéralogique de Zurich et que nous devons à l'obligeance de M. le Prof. Grubenmann.

En voici la composition :

H^2O	5,66 %
SiO^2	93,69
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	0,53
	99,88 %

La formule $H^2O, 5SiO^2$ demande 5,66 % H^2O et 94,34 % SiO^2 ; cette composition correspond à celle de la silice gélatineuse séchée à 200° (n° 34).

Notre substance fut, comme auparavant, pulvérisée, blutée, lévigée, puis traitée par de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer le fer provenant du mortier. Après dessiccation, la teneur en eau avait un peu diminué :

H^2O	4,74 %
SiO^2	94,60
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	0,54
	99,88 %

100 grammes d'opale nous donnèrent environ 30 grammes de « fine poussière » et 60 grammes de poudre grossière blutée.

A. *Essais avec la poudre grossière*. — Les essais furent exécutés de la même façon qu'avec le cristal de roche ; l'addition d'alcool suffit complètement pour empêcher le passage de la poudre à travers le filtre. La quantité de silice dissoute fut déterminée par la calcination du filtre contenant le résidu,

On a trouvé en solution :

		%
(38)	Digestion de 2 heures au bain-marie avec de la soude caustique à 10 %	93,40
(39)	— avec de la soude caustique à 5 %	92,38
(40)	— avec de la potasse caustique à 10 %	93,70
(41)	— — — à 5 %	92,20
(42)	— avec du carbonate de soude à 10 %	63,22
(43)	— — — à 5 %	43,32
(44)	— — de potasse à 10 %	41,90
(45)	— — — à 5 %	35,20
(46)	Ebullition de 2 heures avec de la soude caustique à 10 %	100,00
(47)	— avec de la soude caustique à 5 %	99,32
(48)	— — potasse caustique à 10 %	100,00
(49)	— — — — à 5 %	98,00
(50)	— avec du carbonate de soude à 10 %	80,88
(51)	— — — — à 5 %	60,00
(52)	— avec du carbonate de potasse à 10 %	71,44
(53)	— — — — à 5 %	44,52

B. *Essais avec l'opale en fine poussière.* — (54 à 58). Une ébullition avec une lessive à 10 % de potasse ou de soude dissout complètement ; au bain-marie, par contre, il reste un léger résidu.

(59, 60). — Une ébullition de deux heures avec une solution à 10 % de carbonate de soude dissout 90 % et une solution à 5 % de carbonate de soude 82 % de la poussière fine (poudre grossière 81 et 60 %).

Le phénomène suivant est très remarquable. Dans tous les cas où il n'y avait pas dissolution complète, le résidu se composait de petits flocons, ayant l'aspect de l'oxyde hydraté de fer ou d'aluminium, et tout à fait différent de la poudre d'opale primitive. Ceci concorde tout à fait avec les remarques d'autres observateurs, en particulier avec celles de *Rammelsberg* citées plus haut ; il doit se former des silicates acides. Traités par l'acide fluorhydrique, ces résidus ne se volatilisent pas complètement. *Rammelsberg* (Pogg. Ann. 112, 182) n'a jamais réussi à dissoudre complètement l'opale dans les lessives alcalines caustiques, tandis que nous l'avons pu chaque fois, même avec des lessives à 10 %. Ceci est probablement dû à ce que les opales examinées par lui étaient beaucoup plus impures que la nôtre.

En tout cas, dans la nature, les opales impures sont beaucoup plus répandues que les pures, et l'on doit par conséquent renoncer à une méthode de séparation du quartz et de l'opale fondée sur l'emploi des lessives alcalines.

Dans ce cas aussi, les composés du sodium agissent avec plus d'intensité, à la même concentration, que les composés du potassium.

IV. — Mélanges de silice quartzeuse et de silice amorphe

Nous avons étudié l'action des dissolvants sur ces mélanges pour rechercher si l'on pourrait trouver une méthode de séparation qui, sans être absolument exacte, suffirait pour les analyses pratiques. Pour être complets, nous avons étudié aussi l'opale, quoique, d'après le § III, il nous parût impossible de la séparer du quartz dans les cas où elle est souillée par les bases, ce qui est le cas général.

A. *Cristal de roche et opale.* — Nous n'avons pas examiné les mélanges en poussière fine, car nous savions par avance que les lessives caustiques dissoudraient beaucoup de quartz, et que les carbonates alcalins ne dissoudraient pas complètement l'opale. Les essais suivants se rapportent seulement à la poudre grossière blutée.

Action de la lessive de potasse. — Mélange de 0 gr. 25 opale + 0 gr. 25 cristal de roche.

(61). — Après une digestion de deux heures au bain-marie avec une lessive de potasse à 10 %, il resta un résidu de 0 gr. 2668. En retranchant 0 gr. 250 pour le quartz, il reste 0 gr. 0168 = 6,72 %, tandis que pour l'opale seule, dans les mêmes conditions, il était resté 6,30 % (Essai 40).

(62). — Le même mélange traité à l'ébullition pendant deux heures par une lessive de potasse à 10 % laissa un résidu de 0 gr. 2501. Ceci a tout à fait l'apparence d'une séparation quantitative, mais en réalité n'en est pas une. On pouvait voir, en effet, les flocons légers, d'un gris sale, décrits plus haut à propos du résidu de l'opale, à côté de la poudre très blanche du cristal de roche. La quantité de quartz dissoute avait été par hasard la même que la quantité d'opale non dissoute. La même remarque se rapporte aussi aux essais 61, 63, 65.

(63). — Un mélange de 0 gr. 375 de cristal de roche avec 0 gr. 125 d'opale traité comme à l'essai 62 laissa un résidu de 0 gr. 3720 ; il y avait donc dans la solution un peu plus que le poids de l'opale.

(64). — 0 gr. 125 de cristal de roche + 0 gr. 375 d'opale ; traitement identique. Résidu : 0 gr. 1237 ; donc, trop peu de quartz.

(65). — 0 gr. 75 de cristal de roche + 0 gr. 25 d'opale, traitement identique. Résidu : 0 gr. 7413 ; donc, de nouveau, trop peu de quartz.

Par conséquent, on peut obtenir, d'après cette méthode, une séparation approximative du quartz et de l'opale, mais non pas une séparation exacte, même en n'utilisant que la poudre grossière. Pour la poussière fine, la méthode est inutilisable.

Action du carbonate de soude à 10 %. — Ébullition de deux heures.

(66). — Un mélange de 0 gr. 25 de quartz et 0 gr. 25 d'opale laisse un résidu de 0 gr. 2993.

Nous savons (essais 8 et 9) que, par le même traitement, la poudre grossière de quartz n'est pas attaquée du tout ; donc il reste au compte de l'opale : 0 gr. 0493 = 19,92 % ; l'opale seule (essai 50) avait donné un résidu de 19,12 %, ce qui concorde très bien, mais prouve qu'il n'est pas possible de séparer les deux sortes de silice par ce moyen, même lorsqu'elles sont à l'état de poudre grossière.

B. *Silice quartzeuse et silice précipitée desséchée à* 110°. — Un mélange de cette nature se forme dans la désagrégation des silicates par l'acide chlorhydrique. D'après *Fresenius*, on sépare ces deux modifications en les faisant bouillir avec une solution de carbonate de soude à 5 % jusqu'à ce que le liquide filtré, traité par le chlorhydrate d'ammoniaque, ne donne plus aucun précipité. *Michaëlis* rejette cette méthode et y substitue le traitement par la lessive chaude de

potasse, prétendant que SiO^2 « actif » n'est pas complètement dissous par Na^2CO^3. Nos essais 33 à 35 ont déjà réfuté cette assertion.

La silice que nous avons utilisée pour les essais suivants fut préparée en desséchant à 110° notre silice gélatineuse ; le produit était absolument pur, mais contenait 11,8 °/₀ d'eau.

(67). — 0 gr. 500 de poudre grossière de cristal de roche et 0 gr. 250 d'acide silicique précipité furent traités par digestion au bain-marie, pendant 15 minutes, par une solution à 5 °/₀ de carbonate de soude, filtrés à chaud, lavés d'abord avec la solution de soude, puis à l'eau distillée. Le résidu fut pesé : 0 gr. 4996 ; donc il contenait tout le quartz, à un demi-milligramme près. Le liquide filtré fut acidulé par de l'acide chlorhydrique et évaporé à sec ; il contenait 0 gr. 2225 SiO^2 ; de ce chiffre il faut retrancher 0 gr. 0003 résidu laissé par l'acide fluorhydrique et 0 gr. 0012 contenu déjà dans la solution de soude. En solution il y avait donc 0 gr. 2210. L'acide silicique précipité aurait dû peser 0 gr. 2205 ; l'excès trouvé provient d'une erreur d'analyse ou d'un peu de quartz qui se serait dissous ; il manque du reste 0 gr. 0004 de quartz.

(68). — Un autre essai exécuté dans les mêmes conditions que le précédent donne un résidu de 0 gr. 4997 ; donc identique au précédent. Le liquide filtré ne fut pas utilisé.

Donc, pour la poudre grossière de quartz, cette méthode de séparation peut être regardée comme suffisamment exacte pour les besoins de l'industrie.

(69). — 0 gr. 500 de cristal de roche *en poussière fine* et 0 gr. 250 de silice précipitée furent soumis à une digestion de quinze minutes au bain-marie dans une solution de carbonate de soude à 5 °/₀ ; une addition d'alcool permit d'empêcher complètement au lavage le passage de matière solide à travers le filtre. Le liquide filtré contenait 0 gr. 2244 SiO^2 ou, après correction, 0 gr. 2238 ; la quantité de SiO^2 contenue dans le poids de silice précipitée introduite dans le mélange était 0 gr. 2205 ; l'excès, 0 gr. 0033 provient du quartz en solution et forme 0,66 °/₀ de la silice quartzeuse ou 0,46 °/₀ de la silice totale.

(70). — Comme le n° 69 ; dans la liqueur filtrée un excès de 0 gr. 0024 = 0,48 °/₀ pour le quartz dissous, ou 0,33 °/₀ de la silice totale.

S'il n'y avait que de l'acide silicique quartzeux en poudre fine, cette méthode provoquerait donc une erreur de 1/3 à 1/2 °/₀ de l'acide silicique total ; mais ce cas ne se présente pas en pratique, pas plus du reste que le précédent (seulement de la poudre grossière). D'après nos essais, nous pouvons admettre qu'après pulvérisation et tamisage du ciment, des marnes, du trass, etc., environ un tiers de la poudre se compose de « poussière fine » et deux tiers de « poudre grossière ».

Nous avons aussi fait des essais avec de la poudre tamisée, mais non lévigée. Ce produit contient des grains de deux sortes ; nous le nommerons poudre « à grains mélangés ».

C. *Poudre de quartz à grains mélangés.* — (71) 0 gr. 500 de quartz pur, digéré au bain-marie pendant deux heures avec une lessive de potasse à 10 °/₀, lavé par une lessive de potasse à 5 °/₀ et de l'alcool ; acide silicique en solution (après correction pour la teneur en SiO^2 de la lessive de potasse) : 0,0154 = 3,08 °/₀ de la substance employée.

(72). — Comme au n° 71, mais *ébullition* de deux heures. En solution : 4,94 °/₀.

(73). — Digestion de deux heures au bain-marie avec une solution de carbonate de soude à 5 °/₀. En solution : 1,56 °/₀.

(74). — Comme au n° 73 ; mais à l'*ébullition*. En solution : 2,60 °/₀.

Donc, en traitant le *quartz seul*, non seulement une très grande quantité est dissoute, comme on devait s'y attendre, par la lessive de potasse ; mais la solution de carbonate de soude en dissout encore trop.

Nous avions à examiner encore *des mélanges de quartz à grains mélangés* (*après tamisage seulement*; *avec de la silice précipitée*).

(75). — 0 gr. 5 de cristal de roche à grains mélangés + 0 gr. 25 de silice précipitée (cette dernière contenant 0 gr. 2205 SiO^2), traités quinze minutes au bain-marie par une solution à 5 °/₀ de carbonate de soude. La liqueur filtrée contenait (après correction) 0 gr. 2210 SiO^2, soit un excès de 0 gr. 0005 seulement de quartz dissous, ce qui représente 0,07 °/₀ de l'acide silicique total.

(76)	Idem. Excès en solution	= 0,0012 gr.	de quartz dissous		=	0,17 °/₀
(77)	Idem.	» = 0,0013	»	» »	=	0,18 °/₀
(78)	Idem.	» = 0,0009	»	» »	=	0,12 °/₀

Les lavages furent toujours opérés, au commencement par une solution chaude mais diluée de carbonate de soude, ensuite avec addition d'alcool, ce qui empêche tout passage de matière solide à travers le filtre.

Pour la poudre « à grains mélangés » nous trouvons donc presque exactement la solubilité du quartz dans le carbonate de soude qu'on aurait pu calculer, d'après les essais 69 et 70, en admettant que cette poudre contienne un tiers de « poussière fine » contre deux tiers de poudre grossière inattaquable par ce réactif. L'erreur n'est plus que de 0,07 à 0,18 °/₀ de la silice totale.

Nous pouvons donc tirer cette conclusion très importante pour l'analyse des silicates :

Après désagrégation par l'acide chlorhydrique des silicates tamisés très finement, et dessiccation du résidu à 110°, on peut séparer la silice quartzeuse de celle qui a été formée par la décomposition des silicates, en traitant, pendant un quart d'heure, le résidu par une solution de carbonate de soude à 5 %; l'erreur commise ne dépasse pas 0.2 % de la silice totale ; la teneur en silice tirée des silicates (« active ») apparaît trop élevée, et, en conséquence, la teneur du quartz trop faible d'une quantité égale.

Les silicates non décomposés par l'acide chlorhydrique sont contenus naturellement dans la portion quartzeuse.

Pour la pratique, cette méthode peut être considérée comme suffisante ; le traitement par les alcalis caustiques, par contre, provoque une erreur beaucoup plus considérable et doit être purement et simplement rejeté.

V. — Pouzzolane et trass

Michaëlis (Chem. Zg. 1895, 2296), ne put dissoudre dans une solution à 5 % de carbonate de soude que 2 % d'un trass (d'Andernach) durcissant très bien avec la chaux caustique ; par contre, avec une lessive de soude à 10 %, il put dissoudre 16,5 % SiO^2. Il considère ce résultat comme prouvant que la silice « active » ne peut être dissoute que par la soude caustique, et que le carbonate de soude n'a aucune valeur dans ce but. Aussitôt, se basant là-dessus, Michaëlis condamne d'une façon générale l'emploi de ce réactif pour la séparation de la silice quartzeuse d'avec la silice « active ». il faut, en tout cas, comprendre sous ce nom de silice active toutes les autres modifications, sauf le quartz, donc en particulier la silice naturelle amorphe et celle qui est tirée des silicates.

Ce jugement contredit, comme nous venons de le voir, les données des anciens auteurs et particulièrement les nombreuses recherches que nous avons faites sur les modifications de tous genres de silice vraiment libre, et dont on ne peut mettre l'exactitude en doute. On pouvait se demander seulement si les trass (au nombre desquels nous voulons ici compter les pouzzolanes) se trouvent peut-être dans des conditions particulières. C'est pour cela que nous avons examiné cette question de plus près.

Nous avons étudié : 1) un trass de Hersfeldt ; 2) un trass de Burgbrohl, tous les deux gris jaunâtres ; 3) une pouzzolane romaine de couleur rouge. Ces matériaux furent broyés et tamisés, comme nous l'avons décrit précédemment. L'analyse donna les résultats suivants (les alcalis ne furent pas déterminés) :

A. — Désagrégation par fusion avec le carbonate de potasse et de soude.

	Hersfeldt	Burbrohl
Perte de poids à la calcination	12,04 (1)	non déterminée
Silice totale	54,96	56,22
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	21,52	24,92
CaO	2,08	2,10
MgO	1,60	1,08

B. — La substance d'essai fut désagrégée par l'acide chlorhydrique, évaporée à 110°, épuisée par l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu fut soumis à une ébullition avec 50 centimètres cubes de solution à 5 % de carbonate de soude pour extraire la silice provenant de la décomposition des silicates. Le résidu de cette opération devait contenir toute la silice quartzeuse et quelques silicates non désagrégeables par l'acide chlorhydrique ; la présence de ces silicates est prouvée par la différence dans la teneur en chaux et en magnésie qu'on trouve d'après les deux méthodes de désagrégation.

	Hersfedt	Burgbrohl	Pouzzolane
Résidu non attaqué	33,54	31,60	15,36
SiO^2 (désagrégée)	30,45	33,28	35,56
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	15,48	17,24	24,10
CaO	1,17	1,12	7,18
MgO	0,41	1,03	2,61
Perte de poids par calcination	non déterminée	non déterminée	10,34

Pour les essais suivants nous avons toujours pris 0 gr. 500 de poudre et 50 centimètres cubes du dissolvant ; les résultats sont calculés en tenant compte de la teneur du réactif en SiO^2.

(1) A 120°, ce trass perdit 4,30 % d'eau.

	SiO^2 %	Al^2O^3 %
Essai 79. — Trass de Hersfeldt, 2 heures digestion au bain-marie avec une solution à 5 % de carbonate de soude. En solution	0,82	0,2
Essai 80. — Le même trass, 2 heures digestion au bain-marie avec une lessive de potasse à 10 %. En solution	14,16	6,10
Essai 81. — Idem	14,72	6,24
Rapport (dans les deux cas)	2,35 :	1
Essai 82. — 6 heures de digestion au bain-marie avec une lessive à 10 % de potasse	15,60	6,37
Rapport	2,5 :	1
Essai 83. — Idem	15,70	6,54
Rapport	2,40 :	1
Essai 84. — 6 heures au bain-marie avec une lessive à 15 % de soude. . .	25,80	11,60
Rapport	2,22 :	1
Essai 85. — 6 heures de digestion au bain-marie avec une lessive à 30 % de potasse	28,04	12,24
Rapport	2,3 :	1
Essai 36. Idem	28,12	12,40
Rapport	2,3 :	1
Essai 83. — Ebullition avec une lessive à 30 % de potasse	28,00	1
Rapport	2,3 :	1

Par mesure de sûreté, un nouvel échantillon du même trass fut encore une fois attaqué par l'acide chlorhydrique, la masse gélatineuse fut desséchée à 120°, épuisée par l'acide chlorhydrique dilué et le résidu, après lavage, fut soumis à une digestion de quinze minutes au bain-marie avec une solution à 5 % de carbonate de soude. Le résidu de cette opération représentait 33,60 % du poids primitif, et en solution se trouvaient 30,56 % SiO^2, résultat presque identique à celui de l'analyse citée plus haut et où l'on avait fait *bouillir* l'échantillon avec la solution de carbonate de soude.

De plus, 0 gr. 500 de trass furent attaqués par l'acide chlorhydrique, puis dilués et filtrés à chaud ; la liqueur filtrée ne contenait pas de SiO^2 ; par une digestion de quinze minutes au bain-marie avec 50 centimètres cubes de la solution à 5 % de carbonate de soude, le résidu abandonna à la liqueur 30,34 % SiO^2.

Le résidu de cette opération fut alors traité au bain-marie, pendant deux heures, par une lessive de potasse à 10 % ; en solution se trouvèrent seulement 3,20 % SiO^2 qu'on peut attribuer pour la plus grande partie à la dissolution de la « poussière fine » de quartz. Le dernier résidu formait 30,38 % du poids primitif.

Ce trass contient donc :	%
Acide silicique total	54,96
SiO^2 soluble dans le carbonate de soude après désagrégation par HCl . . .	30,34 à 30,56
SiO^2 soluble dans le carbonate de soude sans désagrégation préalable par HCl.	0,82
SiO^2 soluble dans la lessive à 10 % de potasse, sans désagrégation par HCl .	15,6 à 15,7
SiO^2 soluble dans la lessive à 10 % de potasse désagrégation par HCl . . .	25,8
SiO^2 soluble dans la lessive à 30 % de potasse, sans désagrégation par HCl .	28,1

L'alumine fut dissoute par la potasse en même temps que la silice, dans le rapport d'une partie Al^2O^3 pour 2,22 à 2,5 parties SiO^2.

B. *Trass de Burgbrohl.* — Traitée directement par une lessive concentrée de potasse sans désagrégation par l'acide chlorhydrique. En solution :

	SiO^2	Al^2O^3
Essai 88. — Lessive à 15 % de potasse au bain-marie, 6 heures	21,90	9,68
Rapport	2,27 :	1
Essai 89. — Lessive à 30 % de potasse au bain-marie, 6 heures	25,40	11,28
Rapport	2,25 :	1
Essai 90. — Lessive à 30 % de potasse, ébullition	25,40	11,36
Rapport	2,25 :	1
Essai 91. — Lessive à 30 % de potasse, au bain-marie, 3 heures	23,14	10,28
Rapport	2,25 :	1

Nous avons donc ici le rapport tout à fait constant de 1 partie Al^2O^3 pour 2,25 parties SiO^2 dissoutes par la potasse.

C. *Pouzzolane romaine.* — Essai 92. — Traité directement six heures au bain-marie par une solution à 10 % de carbonate de soude. En solution : 2,18 % SiO^2 et 0,48 % Al^2O^3. Le résidu traité une seconde fois par la même solution de carbonate de soude lui abandonna encore 1,27 % SiO^2 et 0,22 % Al^2O^3.

Essai 93. — Traité directement au bain-marie pendant six heures par une solution de potasse à 30 %. En solution : 24,56 % SiO^2 et 13,27 % Al^2O^3 (1,15 : 1).

Essai 94. — Idem. En solution : 24,48 % SiO^2 et 13,15 % Al^2O^3 (1,85 : 1).

Le résidu de l'essai 94, traité une seconde fois par la même lessive de potasse, lui abandonna encore 1,78 % SiO^2 et 1,5 % Al^2O^3. On ne peut tirer de ces faibles résultats aucune conclusion déterminée.

Le résidu de ces deux digestions fut décomposé par l'acide chlorhydrique ; puis, après dessiccation, la silice soluble à chaud dans la solution de carbonate de soude fut déterminée : 9,20 %. Pendant les trois opérations on avait donc dissous : 24,52 + 1,78 + 9,20 = 35,50 % ce qui est presque identique au résultat de la détermination, citée plus haut, de l'acide silicique « actif » (35,56 %).

Parmi les observations de *Michaëlis* sur le trass, nous avons reconnu exact le fait que le trass, sans avoir été préalablement attaqué par l'acide chlorhydrique, abandonne très peu de silice à la solution de carbonate de soude, mais, par contre, beaucoup à la lessive de potasse. Nous avons trouvé inexacte la donnée de *Michaëlis* affirmant qu'il se dissout autant de SiO^2 pendant dix heures de digestion que pendant vingt-quatre heures ; son assertion, que la potasse dissout au premier abord beaucoup moins d'alumine que d'acide silicique est en contradiction complète avec nos observations.

Nous avons trouvé, au contraire, que proportionnellement à la durée de l'opération et à la concentration des lessives, les quantités de silice et d'alumine dissoutes croissent d'une manière continue et dans le même rapport ; pour les trass, SiO^2 et Al^2O^3 furent dissous toujours dans le rapport presque constant de 2,3 : 1.

Ceci prouve clairement que le trass contient peu ou pas du tout de silice « active » *libre*, ce qui explique pourquoi il cède si peu de SiO^2 à la solution de carbonate de soude. Les petites quantités de SiO^2 dissoutes par la solution et acide de carbonate de soude peuvent bien être du quartz en fine poussière (Voir Essais 12 et 13).

Les trass contiennent plutôt la silice « active » sous forme de *silicates* facilement décomposables par les alcalis caustiques (et en tout cas aussi par la chaux) : ces silicates ne sont décomposés qu'à moitié par la lessive de potasse à 10 % utilisée par *Michaëlis*, tandis qu'ils le sont beaucoup mieux par la potasse à 30 % ; l'alumine est toujours dissoute proportionnellement à l'acide silicique.

Pour le trass de Hersfeldt, la désagrégation par la potasse à 30 % est presque complète ; elle ne réussit qu'aux deux tiers pour le trass de Burgbrohl et qu'aux trois quarts pour la pouzzolane. Dans ce cas on observe très nettement les flocons cités plus haut, provenant probablement de la formation secondaire de silicates acides ; la plus ou moins grande quantité de ces silicates insolubles dans la potasse est très probablement cause de la désagrégation incomplète.

Pour nous faire une idée de la nature des silicates contenus dans le trass, nous avons examiné un échantillon d'*analcime* très bien cristallisé ; nous le devons à l'obligeance de M. le Professeur Grubenmann.

Ce zéolithe nous parut propre à la comparaison avec notre trass, car il renferme comme celui-ci très peu de chaux, et il contient la silice et l'alumine dans le rapport 2,5 : 1, comme les silicates solubles du trass.

L'échantillon d'analcime étudié contenait :

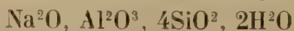
SiO^2	57,50 %	CaO	0,92 %
Al^2O^3	22,95	H^2O	9,04

La soude ne fut pas déterminée.

Le minéral pulvérisé devient gélatineux par l'action de l'acide chlorhydrique et s'y dissout complètement.

Par une digestion de trois heures avec de la potasse à 30 %, de 0 gr. 250 du minéral, tout fut dissous, sauf 0 gr. 0076 = 3,04 % ; ce résidu se composait de flocons caractéristiques d'un silicate formé secondairement pendant l'attaque. L'analcime se comporte donc tout à fait comme les silicates contenus dans le trass de Hersfeldt, attaquables par l'acide chlorhydrique ou la lessive concentrée de potasse.

Kenngott indique comme formule de l'analcime (Fehling's Handbuch d. Chem. 447) :



$$Na^2O,\ Al^2O^3,\ 4SiO^2,\ 2H^2O$$

ce qui correspond à la composition suivante :

Na^2O	14,06 %	SiO^2	54,42 %
Al^2O^2	23,35	H^2O	8,16

Donc, pour 1 partie de Al^2O^3 nous avons 2,33 parties SiO^2, ce qui concorde avec ce que nous avons observé pour le trass.

Dans notre échantillon d'analcime, le rapport de l'alumine à l'acide silicique était 1 : 2,50. Avec ce rapport concorde aussi la présence ou la formation de quelques pour cent de silicates acides, insolubles dans la lessive de potasse.

Dans ce qui précède, nous avons fourni, croyons-nous, la preuve complète que la silice « active » du trass, etc., n'est pas de la silice *libre*, et qu'elle ne peut donc pas présenter la même solubilité dans les solutions de carbonate de soude que l'acide silicique libre et amorphe. L'essai de preuve tenté par *Michaëlis* pour démontrer que ce réactif n'est pas apte à séparer les diverses

silices n'a donc aucune valeur. Les trass se composent évidemment de silicates très facilement décomposables, peut-être de nature zéolithique, mêlés à des silicates indécomposables par l'acide chlorhydrique et la potasse et à de la poudre de quartz. Le fait qu'ils durcissent avec la chaux est très compréhensible, puisque celle-ci les décompose vraisemblablement d'une façon analogue à celle des alcalis caustiques.

Feichtinger, dans ses recherches sur la terre de Santorin (Dingl. 1870, 197, 146) arriva à la conclusion que les propriétés hydrauliques de cette terre reposent sur la présence de silice active « libre ». D'après nos résultats, il est très vraisemblable que, dans cette matière (que nous n'avons pas eue à notre disposition), ce n'est pas la silice libre qui agit, mais que ce sont des silicates facilement décomposables.

D'après la méthode recommandée autrefois par *Michaëlis* lui-même (Die hydraulischen Mörtel, Leipzig, 1869, p. 49), on peut déterminer la silice active du trass et de la pouzzolane en les désagrégeant par l'acide chlorhydrique et en faisant bouillir le résidu avec une lessive de soude ou de carbonate de soude. Par ce traitement, c'est justement la silice des silicates qui est dissoute, et ce n'est donc pas cette méthode qui peut démontrer la présence de SiO^2 *libre* et amorphe dans les pouzzolanes.

Du reste, la désagrégation du trass par l'acide chlorhydrique est une méthode d'essai tout à fait utilisable.

Cependant, nos recherches nous mettent en possession d'un autre moyen de déterminer la valeur des propriétés hydrauliques du trass et des pouzzolanes ; il suffit de faire bouillir l'échantillon pendant deux heures, ou, ce qui est plus commode, de le soumettre à une digestion pendant six heures dans une solution de potasse à 30 $^0/_0$ et de déterminer la quantité de silice et d'alumine dissoute (la détermination de l'alumine a aussi une grande importance).

Nous avons indiqué plusieurs fois les moyens qui, au lavage, permettent d'éviter le passage de la poussière fine à travers le filtre.

Conclusions

Nous pouvons résumer dans les propositions suivantes les principaux résultats de notre travail.

1. — Les alcalis caustiques ne doivent pas être utilisés pour la séparation de la silice quartzeuse d'avec les autres modifications, parce qu'ils dissolvent trop de quartz.

2. — Une séparation exacte des deux sortes de silice, en les traitant à chaud par des solutions de carbonates alcalins, n'est possible que si la poudre a été privée de la fine poussière par lévigation.

Si la substance d'essai contient de la poussière fine, il se dissout déjà un peu de quartz par une digestion d'un quart-d'heure au bain-marie, dans une solution à 5 $^0/_0$ de carbonate de soude. Cependant, s'il n'y a pas plus de cette « poussière fine » qu'il ne s'en forme par le broyage et le tamisage à travers la plus fine gaze à bluter, l'erreur provenant de cette solubilité est si petite qu'on peut la négliger ; elle s'élève à 0,1-0,2 $^0/_0$ au plus de la silice totale ; on trouve trop peu de quartz et trop de silice amorphe.

3. — L'accroissement de la surface attaquable par une pulvérisation très grande (par lévigation) diminue la résistance chimique du quartz à tel degré qu'il devient facilement soluble dans les alcalis caustiques et qu'il présente une solubilité relativement élevée dans les solutions des carbonates alcalins.

Il faudra que, dans la théorie des ciments et des trass, on tienne sérieusement compte de l'accroissement vraiment énorme de l'activité chimique dû seulement à une grande division mécanique ; cet accroissement est beaucoup plus considérable qu'on n'était autrefois tenté de l'admettre ; il montre quelle est l'importance du broyage très fin des matériaux, parce qu'alors l'acide silicique du quartz peut aussi entrer en action.

4. — Les trass et les pouzzolanes ne contiennent pas de silice amorphe *à l'état libre* ; ils contiennent, à côté du quartz et des silicates difficilement désagrégeables et probablement inactifs, comme partie active, des silicates semblables aux zéolithes, en particulier un silicate de soude et d'alumine semblable à l'analcime et complètement soluble à la température du bain-marie dans une lessive de potasse à 30 $^0/_0$.

L'emploi d'une telle lessive de potasse est une bonne méthode pour essayer ces matériaux au point de vue de leur valeur hydraulique.

Zurich. Laboratoire de chimie industrielle de l'École polytechnique fédérale.

RÉCENTES ÉTUDES SUR LES ESSENCES ET LES PARFUMS NATURELS OU ARTIFICIELS

Par **M. Gerber.**

(*Suite et fin*) (1)

Essence de girofle.

On savait, par d'anciens travaux, que l'essence de girofle contient, à côté du principal constituant, l'eugénol, un sesquiterpène : le caryophyllène, plus abondant dans l'essence obtenue en distillant les griffes, pédoncules et déchets des clous de girofle que dans l'essence des fruits (clous).

Schimmel et Cie ont repris l'étude de cette essence qu'ils ont préparée eux-mêmes par distillation de clous de girofle de Zanzibar. Au cours de cette opération, ils ont observé que l'eau employée pour entraîner l'huile avait pris, après plusieurs cohobations, une odeur spiritueuse rappelant en même temps l'odeur du furfurol.

Il ne leur a pas été difficile d'isoler de cette liqueur de l'alcool méthylique, caractérisé par son point d'ébullition et par le point de fusion de son éther oxalique, et du furfurol dont l'identité a été établie par sa phénylhydrazone fondant à 96° et par ses réactions colorées avec l'aniline et la p-toluidine. La présence du furfurol explique la propriété de l'essence de girofle de brunir avec le temps. L'eau de distillation contenait, en outre, des traces d'un composé à combinaison bisulfitique, sans doute un aldéhyde qui n'a pu être obtenu en quantité suffisante pour l'examen.

Quant à l'essence elle-même, on y retrouve le furfurol qui s'amasse dans les premières fractions de la distillation. On l'a isolé par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. A côté du furfurol, l'essence contient un autre constituant donnant un dérivé bisulfitique que l'on n'a pu séparer sous cette forme à cause de sa consistance gélatineuse. Les auteurs ont pu l'extraire et le purifier par fractionnement des produits de tête de la rectification dans le vide. On s'est débarrassé, par oxydation au moyen du permanganate à froid, des dernières portions de furfurol que la distillation n'avait pas éliminées. Le produit bout alors entre 151 et 152° ; il donne à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $C^7H^{14}O$ et s'oxyde assez difficilement par le mélange chromique en fournissant de l'acide valérianique et un peu d'acide caproïque. Ce composé est donc, sans doute, l'amylméthylkétone normale $CH^3(CH^2)^4CO.CH^3$ dont la présence dans les essences naturelles n'avait pas encore été signalée. Son odeur fruitée est fort pénétrante, et il suffit d'en ajouter quelques gouttes à un mélange d'eugénol et de caryophyllène pour reproduire l'arome caractéristique de l'essence de girofle. Ce n'est pas la première fois que l'on signale ce fait que de minimes proportions d'un composé odorant, plus volatil que l'ensemble des autres constituants d'une essence, jouent un rôle important dans le parfum de celle-ci. Elles modifient ou couvrent l'odeur des autres composés odoriférants.

A côté de l'amylméthylkétone, qui n'y existe qu'en millièmes, l'essence de girofle contient une proportion apparemment encore plus faible d'un autre composé bouillant au-dessous de l'eugénol. L'étude de ce composé, qui semble, d'ailleurs, peu intéressant au point de vue du parfum, n'est pas encore terminée.

Essence de lavande.

Complétons ici les indications données dans notre précédente revue (2) sur les caractères spécifiques de l'essence de lavande pure.

Le *poids spécifique* varie de 0,883 à 0,895 à 15°. Il est diminué par l'addition d'alcool ou d'essence de térébenthine, élevé, au contraire, par les essences de bois de cèdre ou d'aspic (*lavandula spica*) avec lesquelles on fraude souvent l'essence de lavande.

Pouvoir rotatoire. — La déviation pour le tube de 100 millimètres est comprise entre — 4° et — 8°. Les adjonctions frauduleuses habituelles, l'essence de térébenthine française ou l'essence de cèdre augmentent la déviation gauche ; l'essence d'aspic la diminue un peu.

Solubilité. — Cette essence compte parmi les plus aisément solubles dans l'alcool à 70 °/₀ ; elle fournit, avec 3 volumes de ce solvant, une liqueur limpide qui ne se trouble pas lorsqu'on étend davantage. L'essence d'aspic n'influence pas cette solubilité ; les essences de térébenthine ou de cèdre la diminuent.

Teneur en éther. — On sait que l'un des constituants qui offre le plus d'intérêt au point de vue odoriférant est l'acétate de linalyle (accompagné de petites quantités d'acétate de géranyle). Sous les réserves que nous avons formulées (3), la qualité de l'essence de lavande est donc mesurée par sa teneur en éther dont le dosage s'impose ici comme pour l'essence de bergamotte.

---

(1) Voir *Monit. scient.*, octobre 1897, p. 707 et novembre, p. 787. — (2) *Monit. scient.*, 1896, p. 102.
(3) *Loc. cit.*

Il n'est plus douteux aujourd'hui que, parmi les essences provenant d'une même région, celles qui sont fabriquées par les plantes récoltées sur les montagnes les plus hautes possèdent le parfum le plus fin. Or, ces mêmes essences donnent à l'analyse les plus fortes proportions d'éther. Le dosage d'éther a donc un intérêt pratique considérable pour l'acheteur comme pour le producteur. En effet, celui-ci peut, par des errements de fabrication, par une distillation mal conduite, diminuer la teneur en acétate de linalyle, corps aisément saponifiable, et déprécier ainsi son produit. Sous ce rapport, il y a sans doute bien des progrès à réaliser dans cette fabrication (1).

Voici comment on exécute pratiquement le dosage de l'éther (2) :

On pèse, à l'approximation du centigramme, environ 2 grammes d'essence dans un matras ou ballon de 100 centimètres cubes. On ajoute 16 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale, saponifie comme pour l'essence de bergamotte, ajoute de l'eau et titre en retour avec de l'acide sulfurique demi-normal et la phénolphtaléine comme indicateur.

La saponification ayant lieu d'après l'équation :



$$C^{10}H^{17}O.\ COCH^3 + KOH = C^{10}H^{16}OH + CH^3CO^2K$$

et le poids moléculaire de l'acétate de linalyle étant 196, le pour cent en éther, x, se calcule au moyen de la formule :

$$x = \frac{19{,}6\,\frac{y}{2}}{g}$$

y représentant, en centimètres cubes, la potasse demi-normale neutralisée par l'essence, g, le poids en grammes de cette dernière. Les bonnes essences de lavandes du midi de la France contiennent de 30 à 40 °/₀, quelquefois plus, d'acétate de linalyle.

On a signalé récemment (3) une fraude *scientifique* de l'essence de lavande qui ne manquera pas d'être mise en pratique pour les autres essences, dont la valeur commerciale est tarifée à la teneur en éther. Il s'agit de l'addition de succinate d'éthyle. Dans le cas de l'essence de lavande, en effet, 8 °/₀ de cet éther neutralisent la même proportion d'alcali que 18 °/₀ d'acétate de linalyle. L'éther succinique possède une odeur assez faible, que couvre l'odeur de la lavande ; il ne modifie pas la solubilité dans l'acool et influence à peine le pouvoir rotatoire. Toutefois, le poids spécifique de l'éther succinique étant plus élevé que celui de l'essence de lavande, une détermination précise de la densité peut éveiller la présomption de fraude. On peut, d'ailleurs, caractériser celle-ci en mettant à profit la faible solubilité des succinates de baryum.

A cet effet, on opère comme suit : On saponifie environ 2 grammes d'essence, enlève par l'éther l'huile non saponifiable précipitée par l'eau, neutralise la liqueur aqueuse par l'acide acétique dilué, étend à 50 centimètres cubes et ajoute 10 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de chlorure de baryum. Après avoir chauffé au bain-marie pendant deux heures, on laisse refroidir. S'il se forme un dépôt cristallin, on peut considérer l'essence comme falsifiée, les acides acétique et propionique qui seuls existent normalement dans l'huile essentielle de lavande donnant des sels de baryum bien solubles.

Il n'est pas difficile, d'ailleurs, d'isoler l'acide succinique en nature, si l'on opère sur une centaine de grammes d'essence. On isole par les procédés connus les acides provenant de la saponification et sépare, par distillation fractionnée, l'acide solide, que l'on identifie par son point de fusion ou par l'analyse de son sel d'argent.

A titre de renseignement, nous reproduisons ici la liste des huiles essentielles dans lesquelles on a caractérisé jusqu'à ce jour le linalol ou l'un de ses éthers (4).

1. Essence d'aspic. — Bouchardat, *Compte rend.*, 117 (1893) p. 53.
2. Essence de basilic. — Dupont et Guerlain, *Compt. rend.*, 124 (1897), p. 300.
3. Essence de bergamotte. — Semmler et Tiemann, *Berichte* 25 (1892), p. 1184.
   Bertram et Walbaum, *J. pr. Chemie* 45 (1892), p. 502.
4. Essence de coriandre. — Semmler, *Berichte* 24 (1891), p. 206.
5. Essence de lavande française. — Bertram et Walbaum, *J. pr. Chemie* 45 (1892), p. 602.
6. Essence de lavande anglaise. — Semmler et Tiemann, *Berichte* 25 (1892), p. 1186.
7. Essence de limette. — Gildemeister, *Arch. Pharm.* 233 (1895), p. 174.
8. Essence de linaloé (*de Licari Kanali*). — Morin, *Compte rend.* 92 (1818), p. 998.
   Semmler, *Berichte* 24 (1891), p. 207.
9. Essence de néroli. — Tiemann et Semmler, *Berichte* 26 (1893), p. 271.
10. Essence d'origan de smyrne. — Gildemeister, *Arch. Pharm.* 253 (1895), p. 182.
11. Essence de thym. — Schimmel et Cie, *Bulletin* d'octobre 1894.
12. Essence d'ylang-ylang. — Reychler, *Bull. Soc. chim.* III, 11 (1894), p. 407.

---

(1) Il se pourrait que les distillateurs qui opèrent sur les hauteurs et produisent une essence plus estimée, aient sur leurs confrères l'avantage inconscient résultant de l'altitude et de la température notablement inférieure à 100° à laquelle ils entraînent l'essence par la vapeur d'eau. Il y aurait intérêt à tenter la distillation, dans les districts moins élevés, sous pression réduite.

(2) Schimmel et Cie. — Octobre 1896. — (3) Schimmel et Cie. — Avril 1897. — (4) Sch. — *ibid.*

Essence de lédon.

J. Trapp a publié dans le « Pharmaceutische Zeitschrift für Russland », 1895, pp. 561 et 661, les rendements obtenus en distillant les différentes parties du *Ledum palustre* qui, toutes, fournissent de l'huile essentielle et du camphre de lédon. Le rendement est le meilleur durant la floraison ou aussitôt après ; il est, d'ailleurs, très variable et va depuis 0,3 °/₀ avec la plante entière, jusqu'à 2 °/₀ avec les feuilles, 1,2 °/₀ environ avec les sommités fleuries.

Hjelt (3) a repris l'étude du camphre de lédon ; il donne comme point de fusion 104 — 105° ; point d'ébullition 282 — 283°. En solution alcoolique, ce camphre est légèrement dextrogyre. Sa formule $C^{15}H^{26}O$ le range parmi les alcools sesquiterpéniques ; comme dans le camphre ou alcool de patchouly, le groupe OH du camphre de lédon est fort instable. Traité par l'acide sulfurique, il donne un sesquiterpène, le lédène, bouillant à 255°. Le camphre de lédon n'est pas attaqué par le permanganate, ce qui le caractérise comme alcool tertiaire.

D'après les recherches du Prof. E. Sundvik, le camphre de lédon agit sur le système nerveux central comme un violent poison.

Essence de limon.

Nous avons publié *in extenso* dans ce recueil (1) les études de H. Garnett sur cette essence Nous devons répéter, au sujet du dosage du citral (géranial), les mêmes réserves que nous avons faites à l'article *essence de citron*. La réduction du géranial en géraniol n'est pas aussi simple que le suppose l'auteur et, de plus, les résultats sont vraisemblablement faussés par la présence de l'aldéhyde citronnellique, constatée dans cette essence par Doebner (2).

Essence de livèche.

L'essence de racines de livèche (*levisticum officinale*, Koch) a été examinée par R. Braun (4) qui n'a réussi à identifier aucun des constituants de cette essence. Schimmel et Cie (5) ont été plus heureux. Après avoir saponifié l'essence et séparé la portion insoluble dans l'eau, ils ont réussi, par fractionnement dans le vide, à isoler une huile, bouillant de 107 à 115° sous 15 millimètres de pression, qui s'est concrétée en cristaux par le refroidissement. On a reconnu ceux-ci pour du terpinéol qui a été identifié par son iodure fondant à 77-78° (Wallach) et par le produit de sa combinaison avec l'isocyanate de phényle, le terpénylphényluréthane fondant à 112°.

Essence de menthe poivrée.

J. C. Umney, le chimiste américain bien connu par ses nombreux travaux sur les essences, a publié une étude à la fois botanique et chimique sur les huiles essentielles de la menthe poivrée noire et de la menthe poivrée blanche.

On cultive, en Angleterre, deux variétés de menthe pour la fabrication de l'essence. Les planteurs donnent, en général, la préférence à la menthe noire, plus robuste et plus riche en essence. L'autre variété, la menthe blanche, ne diffère pas botaniquement de la première ; mais elle s'en distingue par ses apparences : sa tige est verte et non rouge pourprée ; ses feuilles sont d'un vert plus clair ; elles sont plus allongées et plus profondément dentelées ; la plante arrive rarement à ouvrir ses fleurs grises. Cette menthe blanche fournit, cependant, une essence plus estimée, pour sa finesse, que la menthe noire, dont elle n'a pas le piquant.

Les essences ont été essayées suivant les prescriptions de Power et Kleber (6). On a dosé le menthol libre, le menthol combiné et la menthone, et déterminé, de plus, quelques caractères physiques.

Les tableaux suivants résument les résultats de cette comparaison :

	Menthol libre	Menthol à l'état d'éther	Menthol total	Menthone
Essence de la menthe noire . . .	59,4	3,7	63,1	11,3
» de la menthe blanche . .	51,9	13,6	65,5	9,2

(1) *Monit. scient.*, 1897, p. 233.
(2) *Berichte d. d. chem.*, G., 27, p. 352.
(3) *Berichte*, 28, p. 3087.
(4) *Arch. der Pharm.*, 1897, p. 1.
(5) *Bulletin*, mars 1897.
(6) *Dictionnaire de Wurtz*, 2e supplément, III, p. 523.

Caractères observés	Menthe blanche	Menthe noire
Poids spécifique à 15°C.	0,9058	0.9036
Déviation pour e = 100 millimètres.	— 33°	— 25°5/10
Action d'un mélange réfrigérant à — 4°C	Reste fluide	épaissit
Coloration avec l'acide nitrique	Coloration bleue verte très foncée avec fluorescence cuivrée	Coloration bleue peu foncée
Distillation fractionnée :		
Il a passé en dessous de 200°	24 %	5 %
de 200 à 205°	15 »	27 »
205 à 210°	15 »	31 »
210 à 215°	15 »	22 »
215 à 220°	13 »	7 »
au-dessus de 220°	18 »	8 »

Les acides obtenus par la saponification de l'essence ont été transformés en sels d'argent et l'analyse a montré que les deux essences contenaient les éthers des mêmes acides que Power et Kleber ont trouvés dans les essences de menthe américaines, savoir l'acide acétique et l'acide isovalérique.

Schimmel et Cie ont comparé, de leur côté, les essences de menthe de diverses provenances. Ils font remarquer que la teneur en éther ne peut être regardée comme un caractère spécifique de la plante qui fournit l'essence parce que la façon dont on conduit la distillation détermine une saponification plus ou moins avancée. Il est certain aussi que la proportion d'éther varie avec le développement de la plante, qu'une même variété de menthe donnera, suivant l'époque où elle sera fauchée, des teneurs très différentes en éther, etc. Les chiffres trouvés dans ces analyses n'ont qu'une valeur circonstancielle. Nous les reproduisons néanmoins comme documents analytiques intéressants à rapprocher des résultats trouvés par Power et Kleber (1) et de ceux que nous devons aux mêmes auteurs (2).

Échantillons I, II, III. — Essence distillée de menthe cultivée à Miltitz, près Leipzig.
» IV, V, VI. — Essence de menthe anglaise.
» VII. — Essence de menthe de Mitcham, cultivée en Russie.
» VIII, IX. — » » » cultivée dans l'état de Michigan.
» X. — » » américaine » » »
» XI. — Essence de menthe américaine, sans provenance certaine.
» XII. — Essence de menthe de l'Italie du Nord, brute.
» XIII. — La même rectifiée.
» XIV. — Essence de menthe de Bohême.
» XV et XVI. — Essence de menthe japonaise normale.

Numéro de l'échantillon	Déviation 100 millimètres	Température de l'observation	Poids spécifique à 15° C	Teneur en acétate de menthol	Menthol			Manière dont se comporte l'essence au froid (— 4° C)
					Sous forme d'éther	Libre	Total	
I	— 30°,20′	26° C	0,904	10,4 %	8,2	46,5	54,7 (4)	Se concrète après 48 heures.
II	— 31°,20′	21° C	0,902	7,3 »	5,7	55,8	61,5	Ne gèle pas.
III	— 31°,20′	22° C	0.902	9,9 »	7.8	49.9	57,7	Id.
IV	— 24°,30′	17° C	0,906	7,0 »	5,5	53,2	58,7	Concrète après 48 heures.
V	— 26°,50′	17° C	0,905	5,8 »	4.6	54,4	59,0	—
VI	— 25°,37′	18° C	0,907	7.2 »	5,7	52,5	58,2	—
VII	— 21°,6′	19° C	0,905	4,3 »	3,4	46,8	50,2	Formation de cristaux après quelques jours.
VIII	— 27°,23′	20° C	0,909	10,3 »	8,1	49,6	57,7	Se solidifient au bout de peu de temps.
IX	— 27°,42°	20° C	0,907	9,2 »	7,2	53,7	61,0	
X	— 18°,5′	20° C	0,913	11,5 »	9,0	42,6	51,6	Reste liquide, pas de cristaux.
XI	— 25°,33′	16° C	0,907	11,5 »	9,1	51,3	60,4	—
XII	— 13°,25′	17° C	0.911	9,4 »	7,4	36,7	44,1	Pas de cristaux.
XIII	— 17°,8′	17° C	0,912	7,1 »	5,6	41,0	46,6	A la longue quelques cristaux.
XIV	— 27°,22′	16° C	0,905	11,0 »	8,7	51,2	59.9	—
XV	— 34°,20′	16° C	0,903	5,7 »	4,4	67,6	72,0	Solidité à la température ordinaire.
XVI	— 41°,16′	29° C	0,898 (3)	4,6 »	3,6	87,3	90,9	Solidité à + 27°.

(1) *Dictionnaire, loc. cit.*, p. 524. — (2) *Monit. scient.*, 1896, p. 103.
(3) A 24° C, en surfusion. — (4) Teneur en menthone 15,7 %.

Les chimistes de Fritzsche et Cie, à New-York, en rectifiant une forte partie d'essence de menthe poivrée, en ont séparé une quantité d'alcool amylique suffisante pour caractériser cet alcool par son point d'ébullition, le point d'ébullition et l'indice de saponification de son acétate. Outre ce constituant, ils ont trouvé, dans toutes les essences de menthe américaines, de petites quantités de composés sulfurés dont la présence influence, naturellement à son désavantage, l'odeur de la menthe. En fractionnant les produits de tête de rectification, ces chimistes ont isolé un liquide très volatil, à odeur repoussante, bouillant vers 40°C. qu'ils ont caractérisé comme sulfure de méthyle $S(CH^3)^2$. Ce produit ne paraît pas être le seul composé soufré contenu dans les essences de menthe ; il s'y trouve vraisemblablement des sulfures bouillant à haute température ; il n'est pas rare qu'on perçoive vers le milieu de la distillation une odeur de choux pourris particulière aux produits de décomposition sulfurés.

Essence de menthe verte.

De même que la menthe poivrée, dont la culture couvrait, en 1896, une superficie de près de 1 600 acres et a fourni en chiffres ronds 15 000 kilogrammes d'essence, la menthe verte se cultive sur de vastes espaces en Amérique, dans les états de New-York et du Michigan. Le rendement en essence, pour la même année, a été estimé à plus de 5 500 kilogrammes. En distillant la plante fraîche (spearmint), coupée au début de la floraison, vers fin juillet, la maison Fritzsche frères de Garfield, près New-York, a fait quelques observations intéressantes. Le rendement en huile a été de 0,3 °/₀. Le poids spécifique du produit était de 0,980 à + 15°, sensiblement plus élevé que celui des essences courantes (0,920 à 0,940). La déviation optique pour 100 millimètres était — 42°30′. L'odeur de cette essence diffère beaucoup de celle des essences commerciales ; moins forte, elle ne rappelle pas l'odeur pouliot mais bien plutôt celle du carvol. En cohobant l'eau, employée à la distillation, on a obtenu une certaine quantité d'une huile *plus lourde* que l'eau à laquelle, sans doute, est dû le poids spécifique élevé.

Au commencement d'octobre, on a pu pratiquer une seconde coupe. Le rendement, avec ce regain, est tombé à 0,10 °/₀. L'essence obtenue était aussi moins fine, sa densité plus faible 0,961 ainsi que sa déviation — 37°20′.

Dans leur étude sur le dosage de la carvone dans les huiles essentielles (1), Kremers et Schreiner proposent de caractériser les falsifications éventuelles de l'essence de menthe verte, par la détermination quantitative de la carvone. On a vu (*loc. cit.*) que la méthode de dosage de ces auteurs, par séparation de la carvoxime, donne des résultats généralement trop faibles. Cependant, dans le cas de falsification de l'essence de menthe verte par les essences de cèdre ou de gurjum, elle peut rendre de bons services. Il est à remarquer, en effet, que ces adultérants peuvent être ajoutés à l'essence de menthe individuellement dans la proportion de 10 à 15 °/₀ et, en mélange, en bien plus forte proportion, sans en modifier les caractères physiques : poids spécifique, température d'ébullition, déviation optique. On pourra, d'ailleurs, rechercher qualitativement une semblable falsification en même temps qu'on fera le dosage de la carvone, en appliquant la réaction des sesquiterpènes, indiquée par Wallach, aux huiles entraînées avant la formation des cristaux de carvoxime : lorsqu'on agite une solution chloroformique de sesquiterpène (cadinène) avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on observe une intense coloration verte qui, peu à peu, vire au bleu et, si l'on chauffe, au rouge pourpre. La réaction est encore plus belle lorsqu'on opère dans l'acide acétique cristallisable en grand excès et qu'on ajoute goutte à goutte l'acide sulfurique.

Essence de menthe pouliot. *Études sur la pouléone et ses dérivés.*

En poursuivant ses études sur les dérivés de la pouléone (pouléone, poulégone, pulégone), Wallach a observé une nouvelle série de réductions extrêmement intéressantes et abouti finalement à une formule de constitution de cette acétone et à la synthèse d'un isomère de la pouléone naturelle.

De leur côté, Tiemann et Schmidt ont préparé une iso-pouléone au moyen du citronnellal et ont réussi à la transformer en pouléone identique à celle de l'essence de menthe.

Nous résumons brièvement ces travaux.

En chauffant la pouléone avec de l'eau à 250°C. ou en la traitant par l'acide formique déshydraté, Wallach (2) l'a dédoublée en méthylhexanone $C^7H^{12}O$ et acétone :



$$C^{10}H^{16}O + H^2O = C^7H^{12}O + C^3H^6O.$$

L'oxime de la méthylhexanone cyclique $C^7H^{12}O$, donne, par réduction, la même heptylènamine que Wallach avait obtenue autrefois en chauffant la pouléone avec le formiate d'ammonium.

(1) *Monit. scient.*, 1897, p. 795.
(2) *Ann. d. ch.*, 289, p. 337.

Traitée par le sodium, la méthylhexanone donne l'alcool $C^7H^{13}OH$ dont l'iodure, chauffé avec de la quinoléïne, se scinde en tétrahydrotoluène et acide iodhydrique.

Oxydée par le permanganate, la méthylhexanone fournit un acide pimélique $C^7H^{12}O^4$.

L'ensemble de ces réactions conduit l'auteur à proposer pour la pouléone de l'essence de menthe pouliot la formule cyclique :

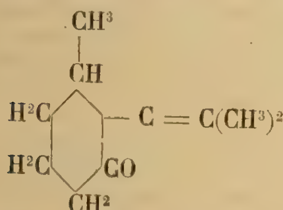
CH³
|
CH
H²C CH²
H²C CO
C
||
C(CH³)²

Le dibromure de pouléone, obtenu par l'action de Br en solution acétique, donne, avec le méthylate de sodium, de l'acide pouléonique ou poulégénique $C^{10}H^{12}O^2$ qui, par distillation sèche, perd CO^2 et fournit un hydrocarbure non saturé C^9H^{12}.

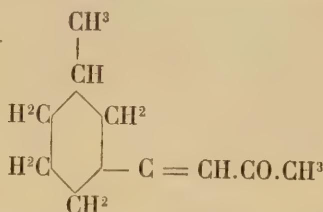
L'acide pouléonique, oxydé en milieu alcalin, se métamorphose en un composé $C^{10}H^{12}O^3$, neutre, vraisemblablement une oxylactone. Celle-ci, chauffée avec de l'acide sulfurique perd CO^2 et engendre une kétone saturée $C^9H^{12}O$ dont la semicarbazone fond à 169-170°.

La pouléonoxime fondant à 118-119° est réduite par le sodium, avec formation d'une pouléonamine $C^{10}H^{17}AzH^2$, cristallisable fondant vers 50°C.

Dans un mémoire plus récent (1) Wallach décrit une pouléone isomérique qu'il a préparée en condensant les produits de dédoublement de la pouléone naturelle, l'acétone et la méthylhexanone. Il ne peut décider laquelle des deux formules, ou celle d'une orthopouléone :



ou la formule d'une pseudo-pouléone :



convient à ce produit de synthèse. Comme produit concomitant, il a obtenu un composé contenant les éléments de 2 molécules d'acétone et d'une molécule de méthylhexanone ainsi que la kétone bicyclique $C^{14}H^{22}O$ déjà connue (2).

Depuis la publication de ce travail, Einhorn et Ehret (3), ont obtenu, par distillation sèche du sel de calcium de l'acide β méthylpimélique, une méthylhexanone qui paraît ne différer de la méthylhexanone résultant du dédoublement de la pouléone que par des caractères d'ordre stéréochimique.

De leur côté, Tiemann et Schmidt (4) ont oxydé l'isopouléol, qu'ils obtiennent par la réaction de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde grasse citronnellal, et formé ainsi une nouvelle isopouléone cyclique (peut-être identique à celle de Wallach).

Cette isopouléone diffère de la pouléone naturelle par son point d'ébullition un peu moins élevé ; elle ne fournit pas de combinaison bisulfitique et ne se réduit pas, par le sodium, en solution alcoolique, pour donner du menthol, comme le fait la pouléone véritable ; mais si l'on agite pendant longtemps l'isopouléone avec de l'eau de baryte à 5 %, on extrait par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique une pouléone identique à celle de l'essence de menthe.

Pour compléter l'indication des travaux publiés sur la pouléone et ses dérivés depuis notre dernière revue, il nous reste à citer un mémoire de Baeyer et Prentice (5) dans lequel ces auteurs rectifient la formule attribuée par Baeyer et Henrich au produit de l'action du nitrite d'amyle sur la pouléone (6). C'est un biénitrosodérivé $C^{20}H^{30}Az^2O^4$ qui prend naissance. En même temps il se forme, par hydrolyse de la pouléone, la méthylhexanone de Wallach.

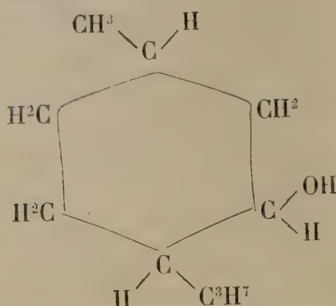
Les auteurs décrivent divers produits de condensation de cette méthylhexanone avec les aldéhydes ; ils ont étendu cette réaction à d'autres acétones cycliques, la subérone $C^7H^{12}O$, la méthylpenténone $C^6H^{10}O$, etc. Leur mémoire ne peut être résumé dans l'espace dont nous disposons ici ; nous y renvoyons le lecteur.

Constitution du menthol. — On sait que le menthol se transforme facilement en menthone par oxydation. Jünger et Klages (7), ont remplacé l'atome d'oxygène de la menthone par Cl^2. Le dichlorhexahydrocymène ainsi obtenu perd de l'acide chlorhydrique et se métamorphose en tétrahydrochlorcymène. Ce dernier, traité par le brome et la quinoléïne, donne du dihydrochlorcymène qui, par le même cycle de réactions, conduit enfin à un chlorcymène qui a été identifié avec le β-chlorcymène. Cette série de transformations établit expérimentalement la formule de la menthone et du menthol.

---

(1) *Berichte d. d. Chem. G.*, 29, p. 2955. — (2) *Berichte d. d. Chem. G.*, 29, p. 1595. — (3) *Ann. der Ch.*, 295, p. 181. — (4) *Berichte d. d. Chem. G.*, 30, p. 22.— (5) *Berichte*, 29, p. 1078. — (6) *Monit. Scient.*, 1896, p. 106. — (7) *Berichte d. d. Chem. G.*, 29, p. 314.

Ce dernier est :



Beckmann et Eichelberg (1) ont réussi à transformer nettement le menthol en thymol, métamorphose qui établit également le rapport para entre le groupe méthyle et la chaîne isopropyle et le rapport ortho entre ce dernier et l'atome d'oxygène. Les réactions utilisées par ces auteurs sont les suivantes :

En faisant agir 2 molécules de brome sur 1 molécule de menthone droite ou gauche, on obtient, avec un bon rendement, le dibromure $C^{10}H^{16}Br^{2}O$ fondant à 79-80° d'où la réduction par la poudre de zinc en milieu acétique régénère la menthone. Ce dibromure, bouilli avec de la quinoléine, perd 2 molécules d'acide bromhydrique et le produit de la réaction, acidulé et extrait à l'éther, cède à ce solvant du thymol fondant à 50-51° C.

Baeyer et Oehler (2) ont comparé l'action du nitrite d'amyle sur la tétrahydrocarvone et la menthone. Le processus est analogue pour ces deux kétones ; mais les réactions sont plus nettes avec la menthone. Leurs résultats ne peuvent se résumer ici.

Essences de pin et de sapin

Essence de sapin du Canada. (*Abies Canadensis*, Michaux, *Tsuga Canadensis*, Carrière). — D'après G. Hunkel (3), cette essence, connue commercialement sous le nom de *spruce oil*, est composée des mêmes constituants que les essences des différentes espèces de *Picea*, soit environ pour moitié d'acétate de bornyle gauche et pour moitié du pinène gauche et des sesquiterpènes habituels.

Essence de pin sylvestre. (*Pinus sylvestris* L.). — Umney a examiné deux essences obtenues avec les aiguilles du pin, récoltées en Ecosse, une première fois en juin, une seconde fois en décembre (4). De leur côté, Schimmel et Cie ont distillé les aiguilles de la même variété de pin recueillies en décembre dans les bois qui avoisinent Torgau en Saxe. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (5) :

	Pin allemand récolté en Décembre	Pin d'Ecosse	
		Récolte de Juin	Récolte de Décembre
Rendement en essence	0,45 %	0,5 %	0,133 %
Poids spécifique à 15° C. . . .	0,886	0,885	0,889
Déviation pour 100 millimètres .	+ 10°	— 19°	— 7°,75
Teneur en éther calculée en acétate de bornyle	3,5 %	3,5 %	2,9 %

Pour comparer les rendements fournis par les différents conifères de l'Europe centrale et les caractères des essences qu'on en obtient, Schimmel et Cie ont distillé eux-mêmes les produits suivants :

I. *Pinus pumilio.* (Haenke). — Jeunes pousses et aiguilles de rameaux récoltés en Hongrie.
II. *Pinus pumilio.* — Branches et bois dont on a enlevé les aiguilles du n° I.
III. *Pinus pumilio.* — Bois et rameaux de Hongrie, d'une autre région que les précédents.
IV. *Pinus pumilio.* — Jeunes cônes de l'année.
V. *Pinus sylvestris.* — Jeunes rameaux de deuxième pousse de Torgau (Saxe).
VI. *Pinus Picea.* — Sapin rouge d'Italie. Térébenthine recueillie aux environs de Naples.
VII. *Térébenthine de pin d'Amérique. Pinienharz.* — Résine importée à Anvers, de consistance demi-solide.
VIII. Pour comparaison, on a examiné une essence distillée en Russie provenant de l'*abies sibirica*, remarquable par sa teneur élevée en acétate de bornyle (51 %) ; outre ce constituant on a pu y caractériser la présence du pinène gauche et d'une petite quantité d'acétate de terpinéol (?).

Les résultats de cet examen sont groupés dans le tableau suivant :

(1) *Ibid.*, 29, p. 418.
(2) *Berichte d. d. Chem. G.*, 29, p. 27.
(3) *Pharm. Review*, 1896, p. 34.
(4) *Pharm. Journal*, 55, pp. 161 et 542.
(5) *Bulletin de Sch., et Cie*, avril 1896.

Nº de l'échantillon	Rendement p. 100	Poids spécifique à 15°C	Déviation optique 100 millim.	Indice de saponification	Acétate de bornyle correspondant	Observations
I	0,68	0,8753	5° 14′ à 23° C	22,6	7,9 %	
II	0,27	0,8847	— 2° 57′ à 23° C	25,9	9,1	
III	0,71	0,882	—	15,3	5,4	
IV	0.21	0,925	— 5° 5′	7,3	2,5	
V	0,55	0,884	+ 7° 13′ à 16° C	9,2	3,2	On remarquera que M. Umney a trouvé cette essence lévogyre.
VI	18,3	0,866	+ 3° 5′ à 18° C	0	—	Odeur très fine de sapin.
VII	10,9	0,870	+ 12° à 23° C	8,4	2,8	Odeur de térébenthine ordinaire.
VIII	—	0.911	— 41° 9′ à 19° C	—	51,1	

Essence de poivre Lowong.

Extraite des fruits du *piper lowong* de Java, cette essence a été examinée par K. Peinemann (1). Obtenue par distillation directe, cette essence a un poids spécifique de 0,865 ; le résidu de la distillation a fourni un extrait éthéré d'où l'on a tiré par rectification une essence de densité 0,924. Le rendement total en huile volatile et essence extraite par l'éther a été de 12,4 %.

En fractionnant dans le vide, sous 17 millimètres de pression, la plus grande partie de l'huile passe au-dessous de 80° C. ; le thermomètre se fixe ensuite entre 110 et 150° et monte finalement à 170°.

De la fraction 110-150° se sont séparés des cristaux aiguillés fondant après purification à 164°. Par défaut de substance on n'a pu faire qu'une seule analyse élémentaire qui a conduit à la formule assez peu vraisemblable $C^{10}H^{16}$. $2H^2O$. D'après Schimmel, le signalement de ce produit en aiguilles répond assez exactement à celui du camphre de genièvre qui fond à 165-166°.

Essence de romarin.

Signalons dans les bulletins d'avril et d'octobre 1896 de Schimmel et Cie des études intéressantes sur les procédés de récolte et sur le commerce de cette essence en Dalmatie et plus spécialement dans les îles de Lesina et de Lissa. Cette essence transite par Trieste où elle est souvent fraudée. On rencontre sur le marché de l'essence de romarin contenant jusqu'à 70-75 % d'essence de pétrole ou de térébenthine. Les caractères qu'on doit rechercher pour cette essence sont :

1° Poids spécifique supérieur à 0,900.

2° Déviation faible à droite.

3° Un volume d'essence doit donner un liquide limpide avec 1/2 volume d'alcool à 90 %. La liqueur ne doit pas se troubler par addition d'un excès de solvant. On doit également obtenir une solution limpide avec dix volumes d'alcool à 80 %.

Essence de rose.

La composition de cette essence qui paraissait établie par les anciens travaux d'Eckart est redevenue une question des plus controversées. La littérature qui la concerne est touffue et d'une lecture difficile ; d'abord, pour cause de synonymies et d'homonymies nombreuses ; secondement, par l'intervention du mémoire à la fois scientifique et commercial qui, sous les appellations, acceptées par quelques auteurs, d'individus chimiques reconnus ou présumés tels, décrit des produits industriels, le plus souvent des mélanges (2). Cette confusion heureusement doit disparaître le jour où les savants qui ont isolé, après coup, d'une essence un produit déjà étudié comme

(1) *Archiv. d. Pharm.*, 234, 1896, p. 204.

(2) Une circonstance qui complique singulièrement l'étude de l'essence de rose est qu'il paraît n'exister dans le commerce *aucune essence de rose non falsifiée.* C'est du moins ce qui résulte de diverses enquêtes faites sur place, en Turquie et plus spécialement en Bulgarie, où se produit la majeure partie de cette essence.

Un témoin, Flückiger, cité par Schimmel et Cie, écrit à cet égard :

« Les Bulgares se refusent obstinément à perfectionner leurs procédés de distillation, et persistent plus que « jamais dans leur falsification. Celle-ci consiste à additionner l'essence de rose avec l'essence d'*andropogon* « *schœnanthus* qui vient de Bombay et se prépare, surtout dans les districts de Numar et de Nomar, dans la « région de Kandesch, au nord de Bombay, au moyen d'une herbe très abondante et dont le parfum rappelle « celui de la rose. Il est remarquable que cette essence porte dans les Indes le nom de Rusa-oil. Elle a été im- « portée en Europe vers 1827, sous le nom de Palmarosa (essence de Schœnanthe, géranium de l'Inde). Le dé- « veloppement de la fabrication de l'essence de rose en Bulgarie paraît dater de cette époque ».

A la vérité, le gouvernement bulgare a édicté des peines sévères contre les fraudeurs et les importateurs de

constituant d'une autre essence, renoncent à leur droit de parrainage. C'est là une affaire de peu de temps ; nous en sommes, pour la chimie des terpènes, à la phase qu'a traversée l'étude de la série aromatique alors que le toluène, par exemple, portait dans des mémoires contemporains les noms de dracyle, benzoène, hydrure de crésyle, rétinaphte, etc. Actuellement, on peut distinguer les deux constituants principaux isolés de l'essence de roses au moyen de la clé suivante :

1° *L'alcool en $C^{10}H^{18}O$* que Jacobsen a extrait en 1871 à l'état pur de l'essence de Palmarosa ou géranium de l'Inde, et dénommé Géraniol. Cette dénomination, adoptée aujourd'hui par la plupart des auteurs, a le droit de priorité incontestable sur les termes de *lémonol* proposé par Barbier et Bouveault et de *rhodinol* adopté par Erdmann et Huth.

2° *L'alcool en $C^{10}H^{20}O$* correspondant à l'aldéhyde citronnellal depuis longtemps connue, et que, pour cette raison, Tiemann et Semmler ont appellé Citronnellol. Cet alcool est le *rhodinol* de Barbier et Bouveault, et le *réuniol* de Naschold.

Le *rhodinol* d'Eckart était un mélange de géraniol et de citronnellol ;

Le *rhodinol* de Barbier et Bouveault = citronnellol ;

Le *rhodinol* d'Erdmann et Huth = géraniol ;

Le *réuniol* de Naschold = citronnellol ;

Le *réuniol* de Hesse, le *rhodinol* de la Société chimique des usines du Rhône, etc., sont des mélanges, des marques de fabrique et non des composés chimiques.

Dans les résumés qui suivent, nous avons naturellement conservé aux substances étudiées les noms que leur ont assignés provisoirement les auteurs.

Travaux de MM. Tiemann et Schmidt (1). — En réduisant avec précaution le citronnellal par l'amalgame de sodium, on obtient un alcool qui, purifié par l'intermédiaire d'un sel de son éther phtalique, présente les caractères suivants :

Point d'ébullition sous 17 millimètres de mercure 117-118° ;

Poids spécifique 0,8565 à 17°5 ;

Indice de réfraction $\alpha_D = 1,45659$;

Pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 4°,0'$ à 17°5 ;

Odeur agréable de rose. Cet alcool est très stable alors que son aldéhyde, le citronnellol, est extrêmement altérable à l'air.

Cet alcool, le *citronellol* est identique à l'alcool $C^{10}H^{20}O$ que Barbier et Bouveault ont isolé des essences de géranium et de roses, et dénommé rhodinol. Il se trouve mélangé de géraniol dans le réuniol de Hesse.

Pour le préparer, les auteurs font agir, sur les alcools isolés de l'une de ces essences, en solution éthérée refroidie, du trichlorure de phosphore. Le géraniol se transforme partiellement en chlorure de géranyle, partiellement en hydrocarbures, tandis que le citronnellol forme un acide-éthercitronnellylphosphoreux chloré que l'on extrait de la liqueur éthérée par une lessive alcaline étendue. On saponifie par la soude concentrée à chaud, et entraîne par la vapeur d'eau le citronnellol mis en liberté.

L'alcool isolé de la sorte de l'essence de rose, représentant 25 °/₀ environ du total des alcools de cette essence, est identique au citronnellol obtenu en réduisant le citronnellal, sauf ce caractère qu'il est lévogyre et dévie de — 4°20′ pour 100 millimètres.

Les alcools isolés des essences de :

Géranium d'Espagne	sont formés	d'environ	65 °/₀	de géraniol,	35 °/₀	de citronnellol
— d'Algérie	—	—	80	—	20	—
— de la Réunion	—	—	50	—	50	—

Le citronellol des essences de géranium dévie de 1 à 2° à gauche ; il représente donc un mélange de citronnellol droit et gauche dans lequel ce dernier domine.

Oxydé par le permanganate à froid, le citronnellol, le citronnellal et l'acide citronnellique conduisent à un acide dioxydihydrocitronnellique. Celui-ci, par oxydation ultérieure à l'acide chromique, donne l'acide β-méthyladipique fondant à 84-85°. Le désaccord touchant le point de fusion

---

l'essence de Palmarosa ; mais c'est là peine perdue, et la contrebande alimente largement tous les producteurs d'essence de rose de leur agent classique de falsification.

Ceci résulte d'un rapport du consul à Sofia « *Foreign office Annual.*, Série n° 1603 », dont nous extrayons le passage suivant :

« L'an dernier la chambre de commerce anglaise a envoyé un délégué à Kazanlik, centre de la production de « l'essence de rose, avec mission de se procurer un échantillon d'essence absolument pure devant servir de « type. Cet envoyé a dû revenir les mains vides, après s'être assuré que, si l'essence n'est pas falsifiée par « l'intermédiaire, on ne connait aucun moyen de s'assurer que le producteur, dont cet intermédiaire achète « l'essence, n'a pas déjà falsifié son essence ».

D'après « Chemist and Druggist » il n'a pas été importé en Bulgarie en 1895 moins de 700 kilogrammes d'essence de géranium, dont plus des deux tiers clandestinement, pour la falsification de l'essence de rose *chez le producteur*.

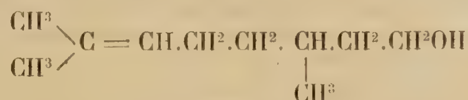
Il parait en être de même en Perse ou l'on emploie, pour allonger l'essence de rose, l'essence de bois de santal.

(1) *Berichte, d. d. Chem. G.*, 29, p. 903.

de cet acide, entre les divers expérimentateurs qui l'ont décrit, provient, selon Tiemann et Schmidt, de ce que l'acide actif droit ou gauche fond à 84-85°, tandis que le mélange racémique des deux acides actifs fond à 93-94°.

Dans ce même mémoire, les auteurs décrivent la préparation de l'isopouléol dont nous avons parlé plus haut, le citronnellal à chaîne ouverte fournissant dans l'action de l'anhydride acétique un alcool cyclique $C^{10}H^{18}O$ bouillant à 91° sous 13 millimètres de pression, à odeur très vive de menthe. (Voir plus haut menthe Pouliot).

En se basant sur l'ensemble de leurs observations, Tiemann et Schmidt proposent pour le citronnellol la formule :



qui représente cet alcool comme un dihydrogéraniol.

Dans leur mémoire sur « La constitution du rhodinol » (1) Barbier et Bouveault adoptent, pour leur *rhodinol* (citronnellol de Tiemann) la même formule de constitution.

Naschold (2) qui a démontré que le réuniol de Hesse est un mélange (contenant de 30 à 50 % de géraniol, le *rhodinol* d'Eckart en contiendrait de 25 à 30 %) et conservé pour l'alcool en $C^{10}H^{20}O$ le nom de réuniol (rhodinol de Barbier et Bouveault, citronnellol de Tiemann) considère cet alcool comme secondaire ou tertiaire et lui attribue en conséquence une autre formule. Le citronnellol se formant par réduction du citronnellal, et fournissant par oxydation un aldéhyde $C^{10}H^{18}O$ (Barbier et Bouveault), les vues de Naschold et sa formule sont certainement inexactes.

Barbier et Bouveault, ayant comparé le citronnellal et quelques-uns de ses dérivés avec l'aldéhyde obtenu par oxydation du rhodinol, le rhodinal et ses dérivés correspondants, ont conclu à la non identité de ces produits (3), admise par Tiemann. Pour réduire cette contradiction, ce dernier attribue les différences observées dans les caractères physiques de certains dérivés à des isoméries d'ordre stéréochimique. Dans leur mémoire intitulé « Sur les configurations d. et l. (droite et gauche) dans la série du citronnellal » Tiemann et Schmidt (4) décrivent les expériences qu'ils ont instituées pour comparer les produits d'oxydation du d. et du l. citronnellol et ceux du mélange extrait d'un *réuniol* commercial. En oxydant ces alcools par le mélange chromique, ils en dérivent du citronnellal en même temps que l'acide citronnellique correspondant. Une partie de cet acide demeure avec les produits d'oxydation non entraînables par la vapeur d'eau sous forme de citronnellate de citronnellyle. Sous l'influence de l'oxydant acide, une petite partie du citronnellal formé se transforme en isopouléone qui, par une hydrolyse ultérieure, engendre de la méthylhexanone.

Les auteurs tiennent pour acquis que le d. citronnellal, constituant de diverses essences naturelles, est l'aldéhyde correspondant au d. citronnellol. Le citronnellal se caractérise facilement par sa semicarbazone fusible à 82°5.

Du l. citronnellol (citronnellol gauche, rhodinol de Barbier et Bouveault) on dérive de même, par oxydation, du l. citronnellal, qui existe d'ailleurs en petite quantité dans l'essence de rose.

Le rendement en aldéhyde est pour les deux isomères optiques d'environ 20 % du poids de l'alcool employé. Le point d'ébullition de ces aldéhydes est compris entre 141 et 144° sous 12 à 14 millimètres de pression ; ils donnent au tube de 100 millimètres une déviation de + 6°15′.

En oxydant de même le mélange de *d.* et *l.* citronnellal extrait du géranium de la Réunion (après élimination du géraniol par le traitement au trichlorure de phosphore) on obtient un citronnellal dont la semi-carbazone finit, après plusieurs cristallisations, par fondre à 96°C. Les auteurs considèrent cette semi-carbazone comme correspondant au racémique du citronnellal, c'est-à-dire à un mélange par parties égales des deux isomères optiques. L'acide citronnellique qui a pris naissance en même temps dans cette oxydation est légèrement lévogyre, d'où les auteurs concluent que l'isomère gauche domine dans le citronnellol du réuniol.

On a vu que parmi les produits d'oxydation du citronnellal se trouvent aussi l'isopouléone et la méthylhexanone. En éliminant cette dernière en même temps que le citronnellal par agitation avec du bisulfite, on extrait l'isopouléone, caractérisée par sa semi-carbazone fondant à 173°. A côté de cette dernière, les auteurs ont obtenu une semi-carbazone dont le point de fusion, après des cristallisations répétées dans le benzène, s'est élevé à 186° et qu'ils considèrent comme l'isopouléone semi-carbazone racémique. De cette semi-carbazone on régénère, par dédoublement à l'acide chlorhydrique, de l'isopouléone, dont l'odeur est analogue à celle de la menthone que Barbier et Bouveault pensent avoir isolée des produits d'oxydation de leur rhodinol.

---

(1) *Compt. Rend.*, 122, p. 793, et *Monit. Scient.*, 1896, p. 394.
(2) *Thèse inaugurale sur les dérivés aliphatiques des terpènes.* Gœttingen, 1896.
(3) *Monit. Scient.*, 1896, p. 230 et 399.
(4) *Berichte d. d. Chem. G.*, 30, p. 33.

Travaux de Barbier et Bouveault. — Les derniers travaux de ces auteurs, par ordre chronologique, sont les suivants :

Sur les aldéhydes dérivées des alcools isomériques $C^{10}H^{18}O$. *Monit. Scient.*, 1896, p. 220.
Synthèse partielle de l'acide géranique ; constitution du lémonol et du lémonal. *Ibid.*, p. 313.
Extraction du rhodinal de l'essence de pelargonium et de l'essence de roses, identité de ces deux alcools. *Ibid.*, p. 319.
Sur le rhodinal et sa transformation en menthone. *Ibid.*, p. 397.
Sur le citronnellal et son isomérie avec le rhodinal. *Ibid.*, p. 399.
Sur un menthoglycol (Barbier et Leser). *Ibid.*, 1897, p. 620.

Tous ces travaux ayant été reproduits dans ce recueil, nous nous dispenserons de les analyser ici. Nous n'insisterons que sur le dernier de ces mémoires, l'étude de MM. Barbier et Leser, qui élucide le mécanisme de la formation d'isopouléone par l'intermédiaire de l'alcool correspondant, l'isopouléol, dans l'oxydation du citronnellal. Cet aldéhyde, agité avec dix fois son poids d'acide sulfurique, donne un produit à forte odeur de menthe d'où les auteurs ont isolé :

1° De l'isopouléol qui, par oxydation, donne l'isopouléone de Wallach dont l'oxime fond à 136-137°.

2° Un glycol qui dérive de l'isopouléol par perte d'eau et qu'on peut considérer comme un menthoglycol (Voir *loc. cit.*, les formules de constitution de ces corps).

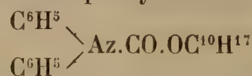
3° Un produit de condensation, paraissant résulter de l'union de deux molécules de citronnellal avec perte d'une molécule d'eau : $C^{20}H^{34}O$ (1).

Travaux de Naschold. — De la thèse inaugurale mentionnée plus haut, il résulte, entre autres faits intéressants, que si l'on chauffe avec de l'eau, à 240-250°, le mélange de géraniol et de citronnellol qui forme le réuniol commercial, le géraniol est détruit, et que, par distillation fractionnée du produit de la réaction, on isole le réuniol pur (citronnellol). Cet alcool est lévogyre et dévie de — 1°40′ pour 100 millimètres, ce qui confirme la manière de voir de Tiemann sur la prédominance de l'isomère gauche dans le citronnellol naturel.

Naschold décrit un dibromhydrate de bromure de géranyle $C^{10}H^{19}Br^3$ qui, à la distillation, perd de l'acide bromhydrique. Traité par l'acétate d'argent, ce composé donne de l'acétate de géranyle et le diacétate d'un glycol $C^{10}H^{18}(OH)^2$, correspondant peut-être au menthoglycol de Barbier.

Parmi les produits de destruction du géraniol sous l'action de l'eau bouillante, l'auteur a pu caractériser, par son tétrabromure, le dipentène.

Travaux de Erdmann et Huth. — Dans un premier mémoire sur les constituants de l'essence de rose et d'autres essences analogues (2) ces auteurs décrivent une combinaison bien cristallisée dérivée du rhodinol (géraniol) le rhodinoldiphényluréthane (géraniol diphényluréthane) :



Ce composé fond à 82°2 (corr.). Traité par la potasse alcoolique, il se saponifie et se dédouble, avec perte d'acide carbonique, en rhodinol et diphénylamine. Il n'a pas été possible de séparer entièrement cette amine du rhodinol régénéré, en sorte que H et E. Erdmann se sont adressés à une autre combinaison cristallisable, le rhodinolphtalate d'argent pour obtenir le rhodinol pur en partant du géraniol commercial. Ils décrivent leur rhodinol (géraniol) comme un liquide ayant une très-agréable odeur de rose, que la distillation sous pression ordinaire altère sensiblement. D'autre part, on sait que Jacobsen, qui a le premier isolé le géraniol, a décrit sa combinaison avec le chlorure de calcium, et que cette combinaison, dédoublable par l'eau, est employée généralement pour isoler le géraniol. Les auteurs ont constaté que ce dédoublement n'est pas net et qu'il se forme accessoirement des corps organiques chlorés qui, même à faible dose, modifient et affadissent le parfum du géraniol (3). Ces circonstances sont importantes à noter pour le débat toujours ouvert sur le rôle du rhodinol ou du géraniol dans le parfum de l'essence de rose.

Dans un second mémoire (4) Erdmann et Huth précisent les conditions de préparation de leur rhodinoldiphényluréthane. Ce composé s'obtient au moyen du chlorure de diphénylurée de Michler (5) dont les auteurs ont légèrement modifié le procédé de préparation. En chauffant pendant deux heures, au bain-marie :

Chlorure de diphénylurée	1 gr. 5
Rhodinol (géraniol) pur	1
Pyridine	1 gr. 35

la masse, d'abord colorée en rouge fuchsine, puis en brun, cristallise par refroidissement. On entraîne par la vapeur d'eau une trace de diphénylamine, recristallise le résidu dans l'alcool et obtient environ 1,5 gr. de rhodinoldiphényluréthane quasi-pur fondant entre 81 et 82°.

On opère exactement de la même manière pour s'assurer de la présence du rhodinol dans une

(1) Et non $C^{10}H^{34}O$, comme il a été imprimé par erreur. — (2) *J. prakt. Ch.*, 53 p. 42. — (3) *J. prakt. Ch.*, 1897, p. 4. — (4) *Ibid.* 1897, p. 6, paraitra in extenso dans ce recueil. — (2) Michler. — *Thèse inaugurale*, Tubingue, 1887.

huile essentielle. La méthode est, dans certains cas, fort sensible, puisqu'elle permet, en opérant sur un gramme, d'isoler l'uréthane caractéristique d'un mélange de dix parties de rhodinol et quatre-vingt-dix parties de linalol : lorsqu'il y a du citronnellol en présence, il faut recristalliser plusieurs fois dans l'alcool, de préférence en refroidissant fortement, vers — 20°, pour isoler l'uréthane du rhodinol d'avec le dérivé correspondant du citronnellol, plus soluble.

Si le rhodinol n'existe dans l'huile examinée qu'en faible proportion, il est plus commode d'opérer sur 5 grammes d'essence, avec 6,5 gr. de chlorure de diphénylurée et 3,5 gr. de pyridine.

Les auteurs ont pu caractériser de la sorte le rhodinol (géraniol) dans les essences suivantes :

I Essence de rose de Turquie
II » » d'Allemagne
III » de géranium de France
IV » » de Bourbon (Réunion)
V » » de Syrie
VI » de gingergrass (andropogon citratus ?)
VII » de citronnelle
VIII » de palmarosa de Turquie (?)
IX » de néroli bigarade
X » de néroli Portugal (fleurs d'oranges douces ?

c'est-à-dire dans presque toutes les essences où ce constituant a été reconnu jusqu'ici. Ils ont essayé de baser sur cette réaction un procédé de dosage ; mais les rendements en rhodinoldiphénsluréthane sont influencés par tant de causes qu'il n'est pas possible de se faire une idée même approchée de la proportion de géraniol contenu dans une essence, d'après le poids d'uréthane à peu près pur qu'on peut en extraire.

Dans un dernier mémoire (1) Erdmann défend la dénomination rhodinol qu'il adopte pour l'alcool $C^{10}H^{17}OH$ au lieu de *géraniol*, acceptée par la majorité des auteurs. Il s'explique dans les termes suivants sur le rôle qu'il attribue au rhodinol dans l'essence de rose :

« D'accord avec MM. Tiemann et Schmidt, je crois que le parfum de l'essence de rose naturelle est dû à diverses substances ; mais que, parmi celles-ci, le rhodinol (géraniol) $C^{10}H^{17}OH$, « autant par sa proportion dominante que par la noble qualité de son parfum, joue le rôle principal. Quant au citronnellol, à qui Tiemann et Schmidt attribuent, dans l'essence de rose, « une part également grande au point de vue du parfum, on doit, à mon avis, lui dénier la qualité de parfum. Qu'on l'obtienne par réduction du citronnellal ou qu'on l'extraie d'un rhodinol « commercial par l'intermédiaire de son uréthane, il ne développe jamais, à l'état de pureté, « qu'une odeur faible, fade ; il est aussi inférieur à ce point de vue au rhodinol que le citronnellal « C^9H^{17}. COH est inférieur au citral C^9H^{15}. COH. »

Comme nous l'avons rapporté en parlant de l'essence de géranium, le citronnellol n'a pas dans les essences de rose, de pélargonium et analogues d'autre intérêt que celui d'un diluant conservateur, empêchant la résinification trop active du géraniol extrêmement altérable. C'est ce qu'a démontré R. Pfister (2).

Parmi les constituants de l'essence de rose qui pourraient jouer un grand rôle comme agents ou modificateurs de son parfum, il faut comprendre les éthers dont les travaux de Dupont et Guerlain et de Charabot et Chiris nous ont révélé l'existence dans l'essence de rose française.

Dupont et Guerlain (3) ont montré que l'essence de rose de France, dont le parfum est plus fin et les caractères physiques autres que ceux de l'essence turque, contient, à côté d'une plus forte proportion de stéaroptène, un éther doué d'un fort pouvoir rotatoire gauche. L'acide sirupeux, isolé par saponification, n'a pas encore été identifié. Les auteurs pensent que cet éther est un élément important du parfum de l'essence de France, et que si l'essence turque n'en contient pas, c'est parce qu'elle est préparée dans des conditions défectueuses, à trop haute température.

Charabot et Chiris, ayant examiné ungrand nombre d'échantillon d'eau de rose, ont constaté que cette eau est toujours acide ; dans un cas, l'acidité correspondait à 0,3 mg. d'acide acétique par litre. L'acide lui-même n'a pas été isolé ; les auteurs admettent que c'est le même extrait de l'essence de rose, et qu'il provient d'une saponification partielle de l'éther de Dupont et Guerlain (4).

Essence de Rue.

Schimmel et Cie (5) ont distillé plusieurs fois la rue et déterminé à nouveau les caractères de l'essence pure, rectifiant ainsi quelques données erronées ou incomplètes de la littérature qui la concerne. Il n'est pas rare de rencontrer cette essence falsifiée par addition d'essence de térébenthine et même de pétrole.

L'essence de rue est composée presque en totalité de méthylnonylkétone ; elle doit à cette acétone son odeur particulière.

Son poids spécifique est le plus faible observé pour aucune essence ; il est compris entre 0,833

(1) *Ibid*, p. 44. — (2) *Chem. Ztg.*, 1897, p. 38. — (3) *Compt. rend.*, 127 p. 700 et *Monit. scient.*, 1896, p. 912. — (4) *Monit. scient.*, 1897, p. 79. — (5) *Bulletin* d'octobre 1896.

et 0,840. — L'essence examinée autrefois par Williams qui lui a trouvé un poids spécifique de 0,860 à 0,871 était vraisemblablement falsifiée (1).

On a observé des déviations allant de + 0°13′ à + 2°10′.

La propriété la plus caractéristique de cette essence est de se congeler par le froid en une masse solide. Cette propriété peut servir de critérium de pureté ; le point de congélation des échantillons purs a varié de + 8 à + 10°C. Il est abaissé par l'addition d'essences étrangères.

L'essence pure exige de deux à trois parties d'alcool à 70 °/₀ pour se dissoudre en un liquide clair. La liqueur reste trouble lorsque l'essence a été additionnée de térébenthine ou de pétrole.

Essence de sassafras.

En raison de la rareté grandissante de l'huile de camphre, employée comme matière première pour l'extraction du safrol, l'essence de sassafras constituée pour les 80 à 90 °/₀ par ce phénol éther a repris un certain intérêt. A l'occasion d'une distillation importante de racines d'écorces de sassafras, les chimistes de Fritzsche et Cie, de Garfield, ont repris l'étude de cette essence et complété les indications données autrefois par Grimaux et Ruotte (2).

L'écorce séchée à l'air leur a donné un rendement de 7,4 °/₀ d'huile essentielle, d'un poids spécifique de 1,075 à 15° ; déviation pour 100 millimètres + 3° 16′.

Après avoir éliminé la majeure partie du safrol par congélation, on a agité l'huile restant avec de la soude caustique, qui s'est chargée d'environ 0,5 °/₀ (de l'essence primitive) d'eugénol, caractérisé par son dérivé benzoylé fondant à 69° C.

L'huile débarrassée de ce phénol a été fractionnée. Entre 155 et 175° il a passé du pinène et du phellandrène ; on n'a pas trouvé le cinéol et le dipentène qui se rencontrent dans l'essence de camphre.

Le produit passant entre 200 et 220° a déposé un corps en cristaux incolores, qu'on a reconnu à ses propriétés optiques, à son odeur, et au point de fusion de son oxime, comme du camphre ordinaire droit.

A 230° a passé un produit formé de safrol presque pur.

Enfin à 260-270° on a recueilli une minime quantité d'une huile qui a donné en solution acétique, au contact d'acide sulfurique, la coloration violette caractéristique d'un sesquiterpène qui n'a pu être identifié faute de substance.

Il est resté dans l'appareil environ 3 °/₀ de résidu.

On a déterminé quantitativement la proportion de camphre contenu dans l'essence en traitant celle-ci par le sodium et l'alcool, acétylant ensuite et saponifiant le produit lavé.

Le résultat de ce travail conduit, pour la composition de l'essence de racine de sassafras examinée, aux proportions approchées :

Safrol $C^{10}H^{10}O^2$	environ	80
Phellandrène $C^{10}H^{16}$ / Pinène $C^{10}H^{16}$	»	10
Camphre droit $C^{10}H^{16}O$	»	6,8
Eugénol $C^{10}H^{12}O^2$	»	0,5
Sesquiterpène $C^{15}H^{24}$	»	traces
Résidu, résines	»	3,0
		100.3

On savait depuis longtemps que les feuilles fraîches du *sassafras officinalis* (Nees) développent une odeur agréable ne rappelant nullement celle du safrol, principal constituant de l'essence de racines, de l'essence de sassafras ordinaire.

Les mêmes chimistes ont distillé une forte quantité de feuilles fraîches de sassafras, et en ont extrait environ 0,028 °/₀, d'une essence à odeur agréable, citronnée, de poids spécifique 0,872 à 15° C déviant de + 6,25° pour 100 millimètres. L'analyse a relevé dans cette essence les constituants suivants :

a) du citral

b) un éther dont la saponification a fourni de l'acide acétique et de l'acide iso-valérique (?)

c) une paraffine fondant à 58° C.

d) du pinène, du phellandrène et probablement le même hydrocarbure que contient l'essence de Bay, le myrcène.

e) deux alcools, probablement du géraniol et du linalol.

f) enfin un sesquiterpène.

On n'a pas trouvé trace de safrol.

Ces analyses fournissent un exemple de plus du fait déjà souvent constaté qu'une même plante peut élaborer dans ses divers organes des produits volatils de composition tout à fait différente.

(1) *Dictionn. Würtz*, 2e *supplément*, III, p. 536.
(2) *Compt. rend.*, 68 p. 928.

Essence de solidago canadensis.

Les mêmes auteurs ont fait l'analyse immédiate de cette essence (1) composée en majeure partie, comme l'a indiqué Power (2), de terpènes qui en forment environ les 85 centièmes. Le pinène domine de beaucoup, accompagné d'un peu de phellandrène et de dipentène, peut-être aussi de limonène. La partie de l'essence bouillant au-dessus de 180° contient du bornéol et de l'acétate de bornyle. Le dosage a indiqué une teneur totale de 9,2 °/₀ de bornéol dont 3,4 °/₀ sous forme d'acétate.

On remarquera que cette composition se rapproche beaucoup de celle des essences fournies par les végétaux d'une tout autre famille botanique : les pins de différentes espèces.

Essence de thé.

On sait, par d'anciennes indications de Mulder, que certaines variétés de thé fournissent à la distillation une essence plus légère que l'eau, d'une odeur de thé étourdissante (3). Mulder avait obtenu de 0,6 à 1 °/₀ d'huile essentielle. D'autres expérimentateurs ont essayé vainement d'extraire par distillation du thé sec des quantités pondérables d'essence. On sait que beaucoup de thés sont parfumés par un procédé analogue à l'enfleurage, et, selon toutes probabilités, les essences obtenues par Mulder provenaient des plantes employées pour parfumer le thé et non du thé lui-même.

Cependant, durant la fermentation du thé, il se forme des produits volatils qui ont été étudiés en 1895 par le Dr van Romburgh, directeur du jardin botanique de Buitenzorg (Java). Voici le compte rendu de ces expériences (4).

« En distillant à la vapeur d'eau le thé roulé, après trois ou quatre heures de séjour dans les « caisses à fermentation, on obtient une eau limpide ayant une pénétrante odeur de thé fermenté. « Par cohobation, on en extrait une petite quantité d'huile ainsi qu'une eau spiritueuse d'où l'on « a pu isoler de l'alcool méthylique bouillant à 66°, caractérisé par sa réaction avec la nitrométhylmétaphénylènediamine, par son éther oxalique fondant à 51° et par la formation d'iodure de « méthyle.

« Le rendement en huile est extrêmement faible, environ 1 centimètre cube pour 15 kilo- « gramme, de thé (soit 0,006 °/₀).

« On a institué des expériences encore en cours pour reconnaître si le rendement en essence « varie avec la durée de la fermentation ; on a reconnu dès maintenant qu'il n'est pas favorable « lorsque la fermentation est trop prolongée.

« Au lieu d'opérer avec les jeunes feuilles intérieures de la plante, on peut employer les feuilles « extérieures rejetées pour la préparation du thé et qui donnent, après passage à la machine à « rouler et fermentation, la même proportion d'essence que les feuilles de thé utilisables.

« On n'a pas trouvé de différence entre l'huile obtenue avec le thé d'Assam et celle fournie par « le thé de Java.

« L'essence possède à 26° C un poids spécifique de 0,866 ; elle dévie à gauche de — 0°11′ pour « 200 millimètres.

« Par fractionnement, on la divise en deux portions principales, l'une bouillant au-dessous, « l'autre au-dessus de 170° C. La première a fini par donner entre 153 et 154° sous 740 milli- « mètres de pression, un liquide incolore, à odeur de thé un peu suffocante, rappelant en même « temps l'odeur du fusel (alcool de pommes de terre).

« L'analyse élémentaire et la densité de vapeur d'après V. Meyer conduisent à la formule « $C^6H^{12}O$. Deux heures d'ébullition avec la potasse caustique n'altèrent pas ce composé. Il ne s'unit « pas à l'hydroxylamine ; il s'éthérifie avec le chlorure de benzoyle et la soude en un liquide « d'odeur faible d'où la saponification régénère le composé primitif. Il donne de même avec « l'anhydride acétique un éther bouillant entre 160 et 165° et avec l'acide chlorhydrique fumant. « en tube scellé, un chlorure bouillant à 120°.

« Ce sont là les caractères d'un alcool.

« Il fixe du brome, et le produit bromé n'est pas attaqué à froid par le permanganate, tandis « que l'alcool lui-même s'échauffe au contact de ce réactif. Oxydé par le bichromate et l'acide « sulfurique, il a fourni un liquide acide sentant l'acide butyrique ; le sel de calcium qu'on en a « dérivé a donné 18,5 °/₀ Ca, le butyrate exigeant 18,6 °/₀. On n'a pas observé la formation « d'un alcool triatomique.

« La rapidité avec laquelle il se forme une huile essentielle par fermentation des feuilles de thé « est un phénomène assez remarquable, il se pourrait qu'il résultât d'une oxydation, par un fer- « ment analogue à la laccase de Bertrand agissant sur un glucoside (?)

---

(1) *Bulletin de Sch. et Cie*, avril 1897, édition allemande. — (2) *Dictionnaire de Würtz loc. cit.*, p. 539. — (3) Voir *Dictionnaire de Würtz*, 1 p. 1283 et 2e *supplément*, III, p. 541. — (4) Over die vluchtige producten van de verschiedene gefermenteerde thee, cité par, Sch. et Cie, *bulletin* d'avril 1897.

Essence de thym.

Le savant américain E. Kremers, bien connu par ses études dans le domaine des huiles essentielles, a publié en commun avec O. Schreiner (1) un procédé de dosage du thymol et du carvacrol dans les essences, modifiant avantageusement la méthode indiquée par Messinger et Vortmann (2).

Il est basé sur l'action de l'iode en solution alcaline précipitant le thymol à l'état de composé iodé rouge, chaque molécule de thymol fixant quatre atomes d'iode. L'excès d'iode est titré à l'hyposulfite.

Pour le thymol, on opère de la manière suivante :

Dans une burette bouchée à l'émeri et graduée dans une partie en 1/10 de centimètres cubes, on introduit 5 centimètres cubes de l'essence à examiner que l'on pèse.

On dilue avec un volume égal d'éther de pétrole et agite fortement avec 20 à 40 centimètres cubes de soude caustique à 5 °/₀. Lorsque l'essence s'est séparée après repos, on en lit le volume, sépare la lessive alcaline, la remplace par de la lessive fraîche et recommence l'opération jusqu'à ce que l'on n'observe plus de diminution du volume huileux. Les lessives réunies sont amenées à 100 centimètres cubes, au besoin à 200 centimètres cubes.

On prélève 10 ou 20 centimètres cubes de cette liqueur qu'on introduit dans un matras jaugé de 500 centimètres cubes et ajoute une solution déci-normale d'iode en léger excès. Le thymol est insolubilisé à l'état de combinaison iodée brun foncé. Pour s'assurer que la quantité d'iode ajouté est suffisante, on prélève quelques gouttes de la liqueur qu'on acidule dans un tube à essai par de l'acide chlorhydrique. Si l'iode est en excès, l'essai se colore simplement en brun ; dans le cas contraire, il apparaît un trouble laiteux dû au thymol mis en liberté.

L'iode étant en excès, on acidule le contenu du matras par l'acide chlorhydrique, étend à 500 centimètres cubes, jette sur filtre et titre l'excès d'iode avec de l'hyposulfite déci-normal, sur 100 centimètres cubes de liquide filtré.

Pour le calcul, on multiplie le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite par 5 et soustrait du volume de solution d'iode.

Chaque centimètre cube d'iode manquant représente 0,003741 gr. de thymol.

La réaction est exprimée par l'équation :



$$C^{10}H^{14}O + 4\,I + 2NaOH = C^{10}H^{12}I^{2}O + 2NaI + 2H^{2}O$$

Pour le dosage du carvacrol, la méthode doit être modifiée parce que le dérivé iodé du carvacrol ne se sépare pas nettement. On ajoute un excès présumé d'iode, agite énergiquement et filtre. On acidule le liquide filtré et procède pour le reste comme pour le thymol. Le calcul est le même.

Kremers et ses élèves ont appliqué cette méthode au dosage des phénols de l'essence de *monarda fistulosa L.* et trouvé dans quatre échantillons des teneurs en carvacrol allant de 64,4 à 72 °/₀. Dans une essence de *monarda punctata*, on a trouvé, par deux analyses, 61,68 et 61,4 °/₀ de thymol.

M. G. Correll a examiné l'essence fournie par une plante apparentée au thym vulgaire, le *pycnanthemum lanceolatum* Pursh (Thymus virginicus L.) (3). L'odeur de cette essence rappelle la menthe pouliot. Son poids spécifique à 15° = 0,917, à 20° = 0,9135. Le pouvoir rotatoire spécifique à 20° a été trouvé

$$\alpha_D = +\,3,25°$$

Teneur en carvacrol 7,2 à 9 °/₀. Après élimination de ce phénol, l'huile a passé à la distillation entre 180 et 230°. La fraction de 220 à 230° offre l'odeur de la pouléone et donne à l'analyse élémentaire les chiffres exigés par cette kétone ; mais l'auteur n'a pas réussi à en obtenir le nitroso-dérivé caractéristique suivant les prescriptions de Baeyer et Henrich (4).

Essence de valériane.

L'essence distillée des racines fraîches de *valeriana officinalis* a fait l'objet d'une nouvelle étude d'Oliviero (5) qui avait déjà examiné cette huile avec Bouchardat en 1893 (6). Outre le pinène et le camphène, constituants caractérisés autrefois, l'auteur a reconnu la présence du limonène gauche et celle du bornéol gauche sous forme d'éthers formique, acétique et valérique.

L'essence paraît contenir en outre du terpinéol, un sesquiterpène et un alcool sesquiterpénique : enfin l'auteur en a isolé un alcool diatomique $C^{10}H^{20}O^{2}$ solide, fondant vers 132°, fortement lévogyre $\alpha_D = -\,96°$.

(1) *Pharm. Review*, 1896, p. 221, cité par Sch. et Cie. — (2) *Beriche d. d. ch.* G. 23, p. 2753. — (3) *Pharm. Review*, 1896, p. 32. — (4) *Monit. scient.*, 1896, p. 106. — (5) *Bulletin Soc. chim.*, 13 1895, p. 917.
(6) *Compt. rend.*, 117, p. 1096.

CHIMIE AGRICOLE

Sur le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates employés à la fabrication des superphosphates.

Par MM. **N. Blattner** et **J. Brasseur**,

(*Bulletin de la Société chimique du Nord de la France* 1897, fasc. 6).

A la fin de l'année 1896, nous avons entrepris, au laboratoire des Établissements Kuhlmann à Loos, l'étude et la critique des différentes méthodes actuellement en usage pour le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates destinés à la fabrication du superphosphate, ainsi que des procédés nouveaux publiés dans les derniers temps.

Chacun sait que, pour la fabrication du superphosphate, la détermination du fer et de l'alumine contenus dans les phosphates a une très grande importance ; car, si leur teneur dépasse environ 4 °/₀, ils sont impropres à toute bonne fabrication de superphosphate. Mais on n'a pas encore pu se mettre d'accord sur une méthode à employer universellement pour les transactions des phosphates. Puisse cette étude contribuer à une entente prochaine, ou tout au moins à faire avancer la solution d'un pas !

— Nous avons porté spécialement notre attention sur les méthodes suivantes :

1° *La méthode acétique*, ou plus exactement la méthode à l'acide acétique et à l'ammoniaque, dans la forme indiquée par Maret et Delattre (généralement usitée en France).

2° *La méthode de E. Glaser*, basée sur la séparation préalable de la chaux (en usage principalement en Allemagne, en Angleterre et en Amérique et peu en France).

3° *La méthode de H. Lasne*, avec séparation de l'alumine à l'état de phosphate, au moyen de soude caustique, d'hyposulfite et d'acétate), publiée en juillet 1895.

Enfin 4° *la méthode de v. Grueber*, analogue à celle de Lasne, publiée en décembre 1896.

Description

Il nous semble nécessaire de donner ici une description de chacune de ces méthodes, pour que le lecteur puisse se rendre compte de la façon dont on a conduit et interprété les différentes opérations.

1° *Méthode acètique employée par Maret et Delattre.* — On pèse 2 grammes du produit (ou 1 gramme si le phosphate est très argileux). On les introduit dans un ballon de verre, avec 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré ; on porte à l'ébullition pendant quelques minutes, on étend d'environ 30 centimètres cubes d'eau distillée, et on oxyde avec quelques cristaux de chlorate de potasse, tout en maintenant l'ébullition pour chasser la plus grande partie du chlore. On filtre, on reçoit le liquide filtré et les eaux de lavage dans un vase à précipité à fond plat, en lavant le filtre de façon à faire 350 centimètres cubes de liqueur. Au liquide, refroidi à la température ambiante, on ajoute 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et on verse de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à commencement de précipité persistant ; on achève la saturation avec de l'eau ammoniacale étendue jusqu'à réaction très légèrement alcaline ; on verse alors, en agitant, 2 centimètres cubes d'acide acétique, et on laisse reposer quelques heures. On décante le liquide sur un filtre, sur lequel on fait ensuite passer le précipité ; on laisse égoutter. On place alors l'entonnoir contenant le précipité au-dessus du vase qui a servi à la précipitation ; on redissout le précipité avec de l'acide chlorhydrique au 1/10, on lave le filtre, et on fait une seconde précipitation semblable à la première, mais en ayant soin, cette fois, d'ajouter préalablement 0 gr. 5 de phosphate d'ammoniaque en solution.

On laisse reposer, on décante le liquide sur le premier filtre que l'on a conservé ; on y verse ensuite le précipité, qu'on lave à l'eau distillée. Le filtre lavé est essoré, séché, calciné au rouge sombre, et pesé. Ce précipité contient la totalité du fer et de l'alumine à l'état de phosphates, de la composition : $FePO^4$ et $AlPO^4$.

Dans la capsule même qui a servi à le calciner, on redissout ce précipité avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, dont on fait évaporer la plus grande partie à une douce chaleur ; on reprend par l'eau, et on transvase dans une fiole, où l'on réduit le fer au moyen du zinc, en acidulant par l'acide sulfurique ; on titre ensuite le fer au moyen de permanganate de potasse. La quantité d'oxyde de fer trouvée est calculée en phosphate de fer, $FePO^4$; ce dernier est déduit du poids des phosphates de fer et d'alumine pesés ensemble ; la différence est le phosphate d'alumine $AlPO^4$ d'où l'on déduit l'alumine.

2° *Méthode E. Glaser* (modifiée). — On prend 10 grammes de phosphate de l'échantillon bien

préparé, que l'on traite par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (environ 50 centimètres cubes acide nitrique de densité 1,20, et 25 centimètres cubes acide chlorhydrique de densité 1,12). On évapore à sec sur bain de sable pour séparer la silice ; puis on reprend par de l'eau additionnée de 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20° et on fait un volume de 250 centimètres cubes, on filtre et on prélève 50 centimètres cubes = 2 grammes de phosphate, que l'on verse dans une fiole conique ; puis on ajoute, pendant que la solution est encore chaude, 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dilué de 1 à 6 ; on agite, et alors on ajoute 150 centimètres cubes d'alcool à 95° ; on agite de nouveau, et on laisse reposer au moins trois heures jusqu'à complet refroidissement. Toute la chaux se précipite à l'état de sulfate, tandis que le fer et l'alumine, ainsi que la magnésie et le manganèse (si le phosphate en contient), restent en dissolution.

Compléter maintenant avec de l'alcool jusqu'à 250 centimètres cubes, plus 1 centimètre cube pour le volume du précipité de sulfate de chaux, filtrer 125 centimètres cubes = 1 gramme de phosphate, chauffer sur bain de sable jusqu'à ébullition, puis ajouter de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline ; le fer et l'alumine sont précipités à l'état de phosphates.

Ensuite on chauffe de nouveau jusqu'à ce que toute l'ammoniaque libre soit chassée, ou mieux, jusqu'à ce que le liquide présente une réaction très faiblement acide, et on laisse reposer quelques temps. Le précipité de phosphate de fer et d'alumine est alors ramassé sur un filtre, puis lavé sommairement avec de l'eau bouillante, sans trop remuer le précipité. On redissout le précipité de phosphate de fer et d'alumine sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu (soit avec 3 centimètres cubes acide chlorhydrique à 20°, étendus de 30 centimètres cubes d'eau chaude) ; on lave le filtre avec de l'eau chaude et on porte le volume du liquide à 250 centimètres cubes environ ; on ajoute 7 centimètres cubes d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 10 °/₀ ; on porte à l'ébullition et on précipite par de l'ammoniaque à 4 °/₀ en très léger excès. Après avoir laissé déposer quelques instants, on recueille le précipité sur un filtre, on lave avec de l'eau bouillante. Par prudence, on peut ajouter à l'eau servant aux lavages un peu de chlorure ou de nitrate d'ammonium pur et neutre ; (ce qui empêche le précipité de passer à travers le filtre). Le précipité de phosphate de fer et d'alumine est séché, puis calciné et pesé. Pour doser le fer, on redissout le précipité, et, après réduction, on titre par le permanganate de potasse avec les précautions nécessaires. La quantité d'alumine est ensuite facile à déduire.

3° *Méthode de H. Lasne.* — Cette méthode ne traite que du dosage de l'alumine, vu que le dosage de l'oxyde de fer seul ne présente aucune difficulté. C'est une heureuse idée de Lasne. Le fer est dosé directement dans une solution acide de phosphate, en présence de l'acide phosphorique qui ne gêne en rien. L'action réductrice des matières organiques, contenues dans presque tous les phosphates, est d'abord à éliminer ; le mieux consiste à traiter la solution avec un excès de permanganate de potasse à chaud ; puis on réduit et on titre le fer.

Pour le dosage de l'alumine, on attaque un poids connu de phosphate, soit 5 grammes, par de l'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec sans surchauffer, et on humecte plusieurs fois pour bien insolubiliser la silice ; on reprend par 60 centimètres cubes acide chlorhydrique étendu au $^1/_{10}$ (de manière à ne pas employer plus de 1 à 1 gr. 50 d'acide à 20° par gramme de phosphate), en laissant digérer vers 100° pendant quelque temps. Faire ensuite un volume de 500 centimètres cubes ; filtrer et prélever une quantité de liquide correspondant à 1 gr. 25 de phosphate, soit 125 centimètres cubes ; le double si le phosphate est très pauvre en alumine. D'autre part on dissout 5 grammes de soude caustique pure (exempte de silice et d'alumine) dans l'eau (10 centimètres cubes environ), dans une capsule de nickel, et on ajoute 1 à 2 grammes d'une solution de phosphate de soude à 20 °/₀, selon la richesse du phosphate en chaux. On verse, en agitant, la solution du phosphate à analyser dans cette capsule, et on maintient une heure vers 100° C., sur bain marie, en agitant de temps en temps. Seule l'alumine reste en solution avec l'excès d'acide phosphorique. On fait 250 centimètres cubes après refroidissement, on filtre et on prélève 200 centimètres cubes = 1 gramme de phosphate. La solution alcaline est additionnée d'une solution de chlorure d'ammonium (30 centimètres cubes d'une solution à 125 grammes par litre), puis d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle s'éclaircisse, enfin, avec précaution, d'ammoniaque étendue en faible excès ; on fait bouillir cinq minutes.

On laisse déposer quelques instants, et on filtre la liqueur encore chaude. Le précipité recueilli et lavé sommairement est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu au $^1/_{10}$, sur le filtre ; la solution, additionnée de 3^{cc} 5 d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 10 °/₀, neutralisée jusqu'à léger trouble, qu'on redissout avec précaution dans l'acide chlorhydrique étendu à $^1/_{10}$, est portée au volume de 250 centimètres cubes environ, enfin additionnée de 10 centimètres cubes d'hyposulfite d'ammoniaque à 150 gr. par litre. On fait bouillir une demi-heure en maintenant environ le même volume, puis on ajoute 5 gouttes d'acétate d'ammoniaque d'une solution saturée, et on fait encore bouillir cinq minutes. Le précipité grenu est recueilli et lavé à fond, puis calciné au Bunsen et 10 minutes au chalumeau. Il a pour composition $AlPO^4$ et renferme donc 41,8 °/₀ Al^2O^3.

4° *Méthode de von Grueber.* — Cette méthode, publiée seulement en décembre 1896 (dans le

Zeitsch. f. ang. Chemie 1896 p. 741) ; a également pour but de doser séparément l'oxyde de fer comme la méthode Lasne ; elle est basée sur le même principe, mais sensiblement plus abrégée.

Le fer se dose par titrage au moyen du permanganate de potasse dans les conditions habituelles. Pour le dosage de l'alumine, on attaque 10 grammes de phosphate avec 150 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et on évapore à sec. Reprendre par l'eau et l'acide chlorhydrique, faire un volume de 500 centimètres cubes, et filtrer. Du liquide filtré on prélève 50 centimètres cubes = 1 gramme de phosphate, qui sont neutralisés dans un ballon de 200 centimètres cubes avec une solution de soude caustique pure à 20 %, jusqu'à l'apparition d'un faible précipité ; puis on ajoute encore 30 centimètres cubes de la même solution de soude caustique ; on chauffe à l'ébullition, et on laisse reposer 10 minutes dans un endroit chaud, en agitant fréquemment. Après refroidissement, on complète à 200 centimètres cubes, on filtre, et on prélève 100 centimètres cubes du liquide filtré = 0 gr. 5 de phosphate. On acidule faiblement, on chauffe à l'ébullition, et on ajoute de l'ammoniaque en faible excès. Le précipité de phosphate d'alumine est recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé. Sa composition doit être également $AlPO^4$.

Résultats

Nous avons choisi d'abord trois phosphates naturels de la Somme, titrant 65/70 % de phosphate de chaux, exempts ou ne contenant que des traces de manganèse, sur lesquels nous avons appliqué les trois premières méthodes (acétique, de Glaser et de Lasne), (celle de v. Grueber n'était pas encore publiée lorsque nous avons commencé notre étude). Les méthodes ont été suivies rigoureusement comme nous les avons décrites ci-dessus.

Nous avons trouvé :

		Méthode acétique	Méthode Glaser	Méthode Lasne
Phosphate N° 1.	Fe^2O^3	1,80	1,80	1,83
	Al^2O^3	1,06	1,79	1,78
Phosphate N° 2.	Fe^2O^3	2,38	2,45	2,40
	Al^2O^3	1,32	2,24	2,18
Phosphate N° 3.	Fe^2O^3	2,15	2,15	2,20
	Al^2O^3	1,06	2,14	2,09

D'après ce tableau on voit que la méthode acétique, dans la forme décrite, donne sur ces phosphates des résultats qui sont de 0,75 à 1 % au-dessous de ceux des deux autres méthodes ; donc, dans le cas présent, c'est cette quantité d'alumine qui reste soluble au sein du liquide acétique.

Nous avons fait ensuite le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine sur un phosphate naturel, titrant 45/50 %, et contenant beaucoup de fer et d'alumine, d'après les trois méthodes précitées ; nous avons trouvé :

		Méthode acétique	Méthode Glaser	Méthode Lasne
Phosphate N° 4.	Fe^2O^3	4,40 et 4,32	4,40	4,50
	Al^2O^3	4,16 et 5,61	4,81	4,76
Ensemble		8,56 et 9,93	9,21	9,26

Quand la teneur en alumine augmente, les résultats de la méthode acétique deviennent tout à fait irréguliers, tantôt trop forts, tantôt trop faibles. Nous ne tenons pas à répéter les explications de ces faits : elles sont suffisamment connues.

Au cours de notre travail nous avons remarqué que des phosphates contenant une faible quantité de manganèse donnaient, par la méthode Glaser, des chiffres plus élevés, pour la teneur en alumine, que par la méthode Lasne ; et voulant vérifier ce fait de plus près, nous avons fait quelques essais à ce sujet. D'abord nous avons constaté qualitativement la présence du manganèse dans le précipité du phosphate de fer et d'alumine provenant de ces phosphates. Ensuite nous avons ajouté du manganèse, sous forme de sulfate, dans des solutions préparées avec le phosphate N° 1, et cela dans trois proportions différentes, 0.57, 1.14 et 1.71 Mn pour 100 de phosphate à analyser.

D'après l'analyse ci-dessus ce phosphate contient :

Fe^2O^3 : 1,80 % =	Phosphate de fer, $FePO^4$	—	3,39 %
Al^2O^3 : 1,79 » =	» d'alumine, $AlPO^4$	—	4,25 »
	Total.	=	7,64 %

Par l'essai N° 1 avec addition de 0,57 % Mn, nous avons obtenu un précipité de phosphate = 9,00 %, soit une augmentation de 9,00 — 7,64 = 1,36 %. En supposant que les 1,36 soient du phosphate manganeux, $Mn^3 (PO^4)^2$, ils correspondent à 0,63 % Mn.

Par l'essai N° 2, avec addition de 1,14 % Mn, nous avons obtenu un précipité de phosphate = 10,07 %, soit une augmentation de 10,07 — 7,64 = 2,43 %, correspondant à 1,12 % Mn.

Enfin *par l'essai N° 3*, avec addition de 1,71 % Mn, on a trouvé un précipité de phosphate = 11,37 %, soit une augmentation de 11,37 — 7,64 = 3,73 %, correspondant à 1,65 % Mn.

Ces chiffres semblent suffisamment affirmer que, dans la méthode Glaser, le manganèse, si le phosphate en contient, entre comme phosphate manganeux dans le précipité de phosphate de fer et d'alumine et grossit finalement le chiffre indiquant l'alumine, si le fer est dosé séparément.

En outre nous avons fait deux essais en ajoutant des quantités déterminées d'alumine à la solution d'un phosphate préalablement analysé ; nous avons choisi le phosphate N° 3, auquel nous avons ajouté 1° 1 % Al^2O^3, et 2° 0,46 % Al^2O^3.

La solution d'alumine a été préparée en dissolvant de l'aluminium dans l'acide sulfurique.

Ces solutions ont été ensuite analysées par les trois méthodes ; voici les résultats obtenus.

		Méthode acétique	Méthode Glaser	Méthode Lasne
Phosphate tel quel	Fe^2O^3	2,15	2,15	2,20
	Al^2O^3	1,06	2,14	2,09
Phosphate additionné de 1 % Al^2O^3	Fe^2O^3	2,15	2,10	2,15
	Al^2O^3	2,32	3,19	3,12
Phosphate additionné de 0,46 % Al^2O^3	Fe^2O^3	2,15	2,20	2,20
	Al^2O^3	1,46	2,59	2,53

De ces essais, il résulte que le liquide acétique maintient à peu près la même quantité d'alumine en dissolution, si l'on augmente de 0,50 à 1 % la teneur en alumine, toutes autres conditions restant les mêmes, ainsi que la nature du phosphate.

Critique

Après avoir exposé d'abord les méthodes dans la forme que nous avons suivie exactement, puis les résultats obtenus, nous nous permettons maintenant une critique de ces méthodes, ainsi qu'un exposé des observations faites en les pratiquant.

Parmi ces trois méthodes, deux, celles de E. Glaser et de H. Lasne, donnent des résultats à peu près identiques, tandis que par la méthode acétique on obtient des résultats de beaucoup inférieurs pour la teneur en alumine, dépassant parfois 1 %. C'est le procédé le plus anciennement employé ; la première idée paraît même due à Gay Lussac, mais il ne l'appliquait que pour l'isolement du fer dans les phosphates. Il est inutile de s'arrêter longtemps à cette méthode ; les chimistes soucieux de l'exactitude scientifique l'ont abandonnée depuis nombre d'années. Elle ne paraît plus être employée que dans un seul laboratoire, réputé pour les analyses de phosphates, qui y tient avec une tenacité incompréhensible, bien qu'il soit prouvé et reconnu que la méthode acétique donne des résultats inexacts en tous points, et qu'elle ne soit plus admise par beaucoup d'acheteurs de phosphate.

La méthode E. Glaser, modifiée dans la forme décrite ci-dessus, nous a donné généralement des résultats concordants, excepté dans les cas où les phosphates contenaient du manganèse ; celui-ci se précipite avec le fer et l'alumine et fausse ainsi les résultats de l'alumine.

Signalons en passant que la méthode E. Glaser, permet même de doser dans un phosphate naturel : l'oxyde de fer, l'alumine, le manganèse, la chaux et la magnésie, d'une façon assez simple.

A cette occasion, il nous paraît nécessaire de faire remarquer, que plusieurs chimistes ont cru que l'auteur de cette méthode, E. Glaser, l'avait abandonnée et en avait proposé une autre à sa place, par suite d'une confusion de nom avec un C. Glaser de Baltimore, qui a justement aussi publié une modification de la méthode acétique. (E. Glaser est mort depuis quelques années déjà.)

La méthode Lasne, dite à la soude caustique, est une excellente méthode et donne des résultats scientifiquement exacts, si l'on travaille avec des réactifs de la pureté nécessaire. Tout est prévu dans cette méthode pour éviter ou écarter les plus petites erreurs. On voit que l'auteur a travaillé la question avec une minutie et une persévérance qui restent tout à son honneur.

Au premier abord, cette méthode paraît assez compliquée, et c'est cette circonstance qui pourrait effrayer les chimistes et les faire hésiter à l'adopter. En effet la diversité des produits purs à employer est assez grande ; ils sont au nombre de huit, et, dans ce nombre, c'est surtout la

soude caustique qui doit être exempte de silice et d'alumine, pour ne pas nuire à l'exactitude du procédé. Il est rare de trouver une telle soude dans le commerce et il vaut mieux la préparer soi-même au moment de son emploi.

L'auteur propose de la préparer au moyen de sulfate de soude et de baryte caustique cristallisée ; nous avons préféré la fabriquer, chaque fois au moment de l'exécution des analyses, directement avec du sodium pur. Quand on a tous les réactifs préparés et après quelques essais, le travail avec cette méthode devient assez facile.

Conclusion

Pour ces trois méthodes, nos conclusions finales sont :

1° La *méthode acétique* est complètement à rejeter ; les erreurs se portent sur le dosage de l'alumine, qui est presque toujours trop faible (quelquefois plus de 50 %), lorsqu'on suit exactement cette méthode dans la forme rédigée par Maret et Delattre.

2° La *méthode E. Glaser*, dite *à l'alcool*, exécutée dans la forme décrite ci-dessus, donne des résultats suffisamment exacts, pour les phosphates exempts de manganèse. Elle est assez rapide et facile à exécuter après quelque exercice.

3° La *méthode de H. Lasne*, dite à la *soude caustique*, donne des résultats scientifiquement exacts, en observant tous les détails du procédé, ainsi que les recommandations mentionnées ci-dessus, et après un certain nombre d'essais ; dans tous les cas elle doit être employée quand il s'agit d'un résultat scientifique, ou de trancher un différend commercial. Le mieux serait que cette méthode devînt officielle dans toutes les transactions des phosphates.

Pour atteindre ce but, tous les acheteurs et consommateurs de phosphate devraient absolument se refuser à accepter les chiffres obtenus par la méthode acétique, et exiger des résultats conformes à la vérité, comme ceux que donne la méthode Lasne.

Déjà, pour l'exportation, les résultats de ce laboratoire parisien connu, qui emploie encore la méthode acétique, ne sont pas admis, et l'exportateur est obligé d'accepter l'analyse de son acheteur. Il est vrai que l'exportation des phosphates français a tellement diminué, qu'elle est actuellement de bien peu d'importance.

Méthodes Récentes

Pendant que nous nous occupions de ce travail, trois nouvelles méthodes paraissaient dans les publications scientifiques.

4° *Une méthode à la soude caustique, de v. Grueber* (publiée en décembre 1896), que nous avons indiquée ci-dessus comme quatrième méthode examinée.

En lisant cette méthode, nous avons été frappés de sa grande ressemblance avec celle de H. Lasne ; elle repose sur le même principe, mais paraît, à première vue, plus simple et plus rapide.

Nous l'avons essayée, en dosant l'alumine dans un phosphate de la Somme d'après les deux méthodes, et nous avons trouvé.

		Méthode Grueber	Méthode Lasne
1er dosage,	Al^2O^3	— 0,71 %	1,64 %
2e »	»	— 0,60 »	1,63 »
3e »	»	— 0,67 »	1,63 »

D'après Grueber, le précipité qu'il obtient doit être du phosphate d'alumine pur, $AlPO^4$; dans l'un de ces précipités, nous avons dosé l'acide phosphorique ; nous avons trouvé 0,19 P^3O^5, au lieu de 0,97 ; le précipité, obtenu sur un autre phosphate, avait encore une composition très basique.

Puis nous avons pris une craie phosphatée, contenant environ 45 % phosphate de chaux, 35 % carbonate de chaux et 0,50 % Al^2O^3 ; nous y avons ajouté 3 % Al^2O^3 à l'état de sulfate, et nous avons appliqué la méthode Grueber pour doser l'alumine. Le résultat obtenu a été 0 %, aucun précipité ne s'est formé. Donc la présence d'un excès de chaux par rapport à l'acide phosphorique empêche la dissolution de l'alumine, ou, si elle se dissout momentanément, elle se précipite à l'état d'aluminate de chaux.

En examinant de plus près cette méthode, on s'aperçoit qu'elle n'est autre que la méthode Lasne, abrégée, ou plutôt mutilée. L'auteur a bien obtenu des résultats concordants en opérant sur des phosphates préparés synthétiquement ; mais il a oublié de faire des compositions identiques à celle des phosphates naturels ; ces préparations ne contenaient, notamment, pas trace de carbonate de chaux.

Il n'ajoute pas de phosphate de soude à la soude caustique, pour opérer en présence d'un excès d'acide phosphorique, nécessaire pour saturer toutes les bases ; dans ces conditions, il reste de l'aluminate de chaux insoluble, et il entre de la chaux en solution.

Il fait la précipitation de la solution acidulée, simplement par l'ammoniaque, sans se douter qu'il obtient ainsi, comme nous l'avons démontré, un précipité d'une composition très basique et irrégulière, selon la nature des phosphates.

Dans ces conditions on n'obtient jamais un phosphate d'alumine neutre, $AlPO^4$; l'acide phosphorique peut même manquer totalement.

L'auteur ignorait sans doute ce que Lasne a nettement démontré, à savoir que :

1° Par précipitation ammoniacale, même en présence d'un excès de phosphate d'ammoniaque, le phosphate d'alumine obtenu est basique ;

2° En présence de sels alcalins, le précipité est très chargé d'alcalis. C'est pourquoi une seconde précipitation est nécessaire.

Ces deux causes d'erreur sont en sens inverse et se compensent partiellement.

Donc cette méthode donnant des résultats faux, doit *être rejetée complètement.*

Si l'on voulait la modifier pour qu'elle donnât des résultats exacts, on arriverait purement et simplement à la méthode Lasne (1).

5° Une autre méthode, que l'on peut appeler, *méthode à la potasse caustique*, a été publiée par *Th. Gadding* (fin 1896, dans *the Journal of the American Chemical Society*, N° 8) ; elle est basée sur le même principe que celle de Lasne.

Gladding remplace la soude caustique par la potasse caustique, et il précipite finalement par l'acétate d'ammoniaque au lieu d'hyposulfite d'ammoniaque. En outre on y rencontre quelques modifications dans les détails d'exécution, qui peuvent devenir des causes d'erreurs : ces erreurs peuvent se compenser mutuellement, d'une façon plus ou moins complète, selon la nature des phosphates à analyser.

Nous n'avons pas examiné de très près cette méthode ; elle comporte une opération de moins que celle de Lasne, mais le précipité de phosphate d'alumine exige sensiblement plus de temps pour le lavage que celui obtenu par la méthode Lasne, qui est grénu et non gélatineux. Il reste en outre à établir si son précipité de phosphate d'alumine correspond bien à la composition neutre, $AlPO^4$.

Le fer est dosé séparément, par voie volumétrique, au bichromate de potasse.

6° Enfin R. T. Thomson vient de publier une méthode pour le dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer dans les phosphates naturels et les engrais phosphatés (*Journal of the Society of Chemical Industry*, du 31 déc. 1896). Cette nouvelle *méthode de Thomson* peut être appelée : *méthode par précipitation directe* du phosphate de fer et d'alumine par l'ammoniaque. Voici d'ailleurs la méthode proposée par l'auteur (2) :

Dissoudre 3 à 5 grammes de phosphate dans l'acide chlorhydrique, filtrer, et ajouter 20 centimètres cubes acide nitrique, puis évaporer à sec pour éliminer le fluor. Le résidu sec est repris par l'acide chlorhydrique ; on étend à environ 200 centimètres cubes par de l'eau froide, et on neutralise par l'ammoniaque en se servant du méthylorange comme indicateur. Il est indispensable que la solution reste aussi faiblement acide que possible. Le précipité de phosphate de fer et d'alumine est ramassé sur un filtre ; on le lave avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 1 °/₀, renfermant 0 gr. 2 de phosphate biacide d'ammoniaque par litre, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus trace de précipité avec l'oxalate d'ammonium. Le précipité est séché, calciné fortement et pesé.

On le redissout dans l'acide chlorhydrique, et dans cette solution, on dose le fer au moyen d'une solution titrée de bichromate de potasse (ou autre). Du fer trouvé, on calcule le phosphate de fer, et on en déduit l'alumine.

Il est essentiel que la solution de phosphate d'ammoniaque employée au lavage soit rendue *rigoureusement neutre* au méthylorange par addition d'acide phosphorique pur, car le sel commercial renferme souvent un peu de phosphate monoacide qui précipiterait du phosphate de chaux pendant l'opération du lavage.

Nous avons fait deux dosages d'alumine dans le même phosphate par cette méthode, comparativement avec la méthode de Lasne ; voici les résultats obtenus :

	Méthode Thomson	Méthode Lasne
Al^2O^3	2,10 °/₀	2,09
	2,07 »	

Les résulats sont donc bien concordants. Le point délicat de la méthode est la neutralisation rigoureuse ; mais, après quelque exercice, on y arrive assez facilement au moyen du méthyl orange seul comme indicateur, et sans avoir recours au papier de tournesol, comme l'auteur le propose, qui plutôt, d'après nous, peut conduire à des erreurs.

Cette méthode paraît donc donner des résultats exacts et elle mérite, à cause de sa simplicité, d'être étudiée de plus près.

---

(1) Th. Gladding : Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates naturels par la méthode à l'acétate d'ammoniaque, *Moniteur Scientifique*, juin 1897, p, 454.
Th. Gladding : Une nouvelle méthode de dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer dans les phosphates naturels, *Moniteur Scientifique*, juin 1897, p. 456.
(2) Voir le mémoire original, *Moniteur Scientifique*, juin 1897, p. 459.

La composition de l'humus.

Par **M. Harry Suyder**.

(*The Journ. of the American Chem. Soc.*, vol. III, n° 9.)

Sous le nom général d'humus, on désigne les combinaisons organiques de la terre arable. Elles forment un groupe de corps fort peu connus encore et peu étudiés par suite de la difficulté que présentent leur séparation et leur préparation à l'état de pureté. Ils ne forment pas de combinaisons cristallines bien définies et ils ont tous, à peu près, le même degré de solubilité dans les différents réactifs. Lorsqu'on a affaire à ces composés humiques, on ne peut jamais dire avec certitude si l'on a entre les mains une seule combinaison ou bien un mélange de plusieurs combinaisons.

Dans l'analyse des terres, on suit ordinairement, pour la détermination des composés humiques, la méthode de Grandeau ou l'une de ses modifications; elle consiste à traiter la terre par l'acide chlorhydrique dilué et froid, pour dissoudre la chaux, et ensuite, après lavage à l'eau distillée, à soumettre l'humus à l'action extractive de l'ammoniaque diluée. L'extrait ainsi obtenu est évaporé à sec, desséché, pesé, incinéré et repesé : la perte de poids est calculée comme humus.

Si l'on considère que les combinaisons organiques de la terre arable peuvent provenir d'autant de sources diverses qu'il y a de détritus animaux ou végétaux, on conçoit aisément que la composition de l'humus doive nécessairement être fort complexe. Dès lors, j'ai cru bien faire, dans cette étude sur la composition de l'humus, de prendre comme point de départ, des matières connues, plutôt que d'avoir recours à des humus provenant de sources inconnues. A cet effet, l'humus était préparé de la manière suivante : une terre arable contenant seulement une petite quantité connue de matière organique servit de point de départ; 3 000 grammes de cette terre ont été mélangés avec 200 grammes de sucre et le tout, enfermé dans une caisse, a été exposé, en plein air pendant un an, pour favoriser la formation d'humus.

De cette manière, j'ai préparé de l'humus au moyen de substances très diverses, telles que fumier de vache, trèfle vert, déchets de viande, farine de blé, sciure de bois, paille d'avoine, et sucre.

Les produits humiques produits par ces différentes substances ont été isolés en soumettant la terre à l'action extractive d'une lessive de potasse caustique à 3 %, après un traitement préalable à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau distillée. Les extraits humiques alcalins ainsi obtenus ont été neutralisés par l'acide chlorhydrique, ce qui a donné lieu à la formation de précipités bruns et noirs de matières humiques, précipités qui ont été lavés, desséchés et soumis à l'analyse. Ces matières humiques précipitées contenaient 5 à 12 % de cendres et leur composition élémentaire, calculée sur les substances exemptes de cendres, était la suivante :

	Humus produit par						
	Fumier de vache	Trèfle vert	Déchets de viande	Farine de blé	Paille d'avoine	Sciure de bois	Sucre
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
Carbone	41,95	54,22	48,77	51,02	54,30	49,28	57,84
Hydrogène	6,24	3,40	4,30	3,82	2,48	3,33	3,04
Azote	6,16	8,24	10,96	5,02	2.50	0,32	0,08
Oxygène	45,65	34,14	35,97	40,14	40,72	47,07	39,04
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Maximum %	Minimum %	Différence %
Carbone	57,84 sucre.	41,95 fumier de vache.	15,89
Hydrogène	6,26 fumier de vache.	2,48 paille d'avoine.	3,78
Azote	10,96 déchets de viande.	0,08 sucre.	18,88
Oxygène	47,07 sciure de bois.	34,14 trèfle vert.	12,93

On voit que les différences de composition sont notables : l'humus produit par une substance (déchets de viande, trèfle vert ou sciure de bois) diffère de l'humus produit par une autre substance et il n'existe pas une relation bien marquée entre les matières humiques provenant de deux substances différentes.

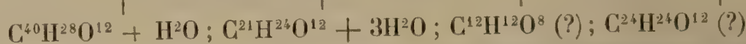
L'humus produit par le sucre peut être considéré comme un humus exempt d'azote, attendu que la petite quantité d'azote contenue a été tirée du sol. D'autre part, on peut regarder l'humus provenant de déchets de viande comme le prototype d'un humus azoté. La teneur en azote varie de 0,1 % à peu près dans l'humus de sucre à près de 11 % dans l'humus de déchets de viande. L'humus formé par des substances azotées, comme les déchets de viande et le trèfle vert, doit être extrêmement complexe, attendu que chacune de ces substances renferme des

combinaisons azotées et des combinaisons non azotées, et chaque classe de ces combinaisons se dédouble en corps plus simples, qui ont une action variable sur le processus humificateur. Il est évident, dès lors, que les formules proposées pour ces combinaisons ne rendent pas compte de la composition de l'humus.

Quoique l'état actuel de la question ne permette pas de donner la composition exacte de l'humus ou d'exprimer par des formules les matières humiques, on peut cependant déterminer la nature de l'humus en disant qu'il est azoté ou non azoté.

Il n'existe pas de classification rationnelle des matières humiques si ce n'est celle de Mulder proposée en 1840 :

	Ulmine et acide ulmique	Humine et acide humique	Acide crénique	Acide apocrénique
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
Carbone	67,1	64,4	44,0	34,4
Hydrogène	4,2	4,3	5,5	3,5
Azote	.....	—	3,9	3,0
Oxygène	28,7	31,3	46.6	39,1
Total.	100,00	100,00	100,10	100,00


$C^{40}H^{28}O^{12} + H^2O$; $C^{21}H^{24}O^{12} + 3H^2O$; $C^{12}H^{12}O^8$ (?) ; $C^{24}H^{24}O^{12}$ (?)

Mais aucune des matières humiques produites dans les essais ci-dessus n'a la même composition. Bien que l'humus produit par la sciure de bois et l'humus provenant du sucre se rapprochent des combinaisons humiques et ulmiques, la différence reste, néanmoins, considérable.

Il me semble, dès lors, que, dans l'état actuel de nos connaissances, la meilleure classification doit être basée sur la teneur en azote. Ainsi :

I. Groupe de l'humus exempt d'azote. Type : humus de sucre.

II. Groupe de l'humus azoté, groupe divisé en 3 ou 4 sous-groupes :

1) Humus contenant 1 à 2 °/₀ d'azote. Type : humus de sciure de bois.
2) Humus contenant 2 à 4 °/₀ d'azote. Type : humus de paille d'avoine.
3) Humus contenant 4 à 8 °/₀ d'azote. Type : humus de fumier de vache et humus de trèfle vert.
4) Humus contenant plus de 8 ou 9 °/₀ d'azote : Type : humus de déchets de viande.

Semblable classification est propre à donner une idée approximative de la nature des matières qui ont servi de point de départ et de la valeur agricole de l'humus qui en résulte.

Formation d'humates.—L'analyse des cendres provenant des matières humiques précipitées y révèle la présence de potassium, de calcium, de fer, d'aluminium, de phosphore, de soufre et d'autres éléments encore. Il y a lieu de croire que ces éléments sont en combinaison organique avec le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène de l'humus.

La matière minérale combinée à l'humus dérive-t-elle entièrement de la matière minérale contenue dans les substances productrices de l'humus ? Ou bien provient-elle, en partie, de la terre, par l'intermédiaire de forces chimiques mises en jeu par l'humus ? En d'autres termes, l'humus se combine-t-il à la matière minérale de la terre pour former des composés connus sous le nom d'humates ? Dans le but d'élucider cette question, j'ai déterminé le poids de la terre et des matières premières qui ont été employées dans les expériences précitées ; j'ai déterminé également les quantités d'acide phosphorique et de potasse, aussi bien dans la terre première et les matières productrices de l'humus que dans le produit final. Dans beaucoup de cas j'ai constaté une augmentation, ce qui prouve qu'une certaine quantité de matière minérale de la terre s'était combinée aux substances productrices d'humus.

Dans le tableau ci-dessous, les chiffres se rapportant à la terre et à l'humus représentent les quantités de matière minérale contenue dans la terre à l'état d'humates, plus les quantités de matière minérale contenue dans la substance brute.

	Anhydride phosphorique	Potasse
	gr.	gr.
Humus de fumier de vache, terre et fumier.	1,17	1,06
Humus produit.	1,62	1.27
Humus de trèfle vert, terre et trèfle	3,21	5,26
Humus produit.	3,74	4,93
Humus de déchets de viande, terre et déchets de viande	1,07	0,25
Humus produit.	1,18	0,36
Humus de sciure de bois, terre et sciure de bois	0,85	0,67
Humus produit.	0,78	0,70
Humus de farine, terre et farine	0,60	0,32
Humus produit.	0,71	0,48
Humus de paille d'avoine, terre et paille.	1,02	2,42
Humus produit.	1,03	2,42

Il y a donc une grande différence dans le pouvoir que possèdent les différentes substances d'engendrer des combinaisons avec la matière minérale de la terre pour former des humates.

Certains des composés azotés semblent avoir une plus grande affinité que les composés exempts d'azote. On constate aussi une grande différence dans les terres : les unes se combinent avec les matières humiques plus facilement que les autres. La composition élémentaire des humus provenant de différents types de terre montre d'aussi notables écarts que dans le cas d'humus produits expérimentalement.

L'azote contenu dans l'humus varie de 1 à 10 $^0/_0$.

Dans les exemples suivants on voit que la teneur en azote est de 6 à 10 $^0/_0$.

N° I est un échantillon composé de parties égales de terre riche provenant de huit prairies.

N° II est une terre qui a été cultivée un certain nombre d'années.

N° III est un mélange de différentes variétés de terre qui n'ont jamais été cultivées.

N° IV est un mélange de terres qui ont été cultivées pendant une quarantaine d'années.

	N° I	N° II	N° III	N° IV
Carbone	45,12	48,16	42,12	50,10
Hydrogène	3,67	5,40	6,00	4,80
Azote	10,37	9,12	8,12	6.54
Oxygène	28,60	33,16	35,16	33,66
Cendres	12,24	4,16	6,60	4,90

L'humus des terres n° I et n° II appartiendrait donc à la quatrième classe des humus azotés, tandis que les numéros III et IV appartiendraient à la troisième classe du même groupe. J'ai déjà indiqué les raisons qui ne permettent guère d'assigner aux humus des formules sur la base de ces analyses. Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'appliquer à l'humus sa valeur agricole probable, qui sera le mieux exprimée par l'indication de la teneur en azote. Ceci impliquerait donc simplement la détermination de l'humus et celle de l'azote que renferme cet humus.

Détermination de l'humus. — 5 ou 10 grammes de terre sont introduits dans un ballon de 200 centimètres cubes de capacité à large col et muni d'un bouchon à l'émeri. Dans le cas où la terre est pauvre en matière organique, on en prélèvera 15 ou 20 grammes.

On ajoute 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1 $^0/_0$, mais si la terre renferme plus de 1 $^0/_0$ de chaux, on se servira d'acide à 2 $^0/_0$. Ceci fait, on bouche le ballon et on agite fortement ; après avoir laissé agir l'acide sur la terre pendant cinq ou dix heures, on décante sur un filtre, on ajoute une nouvelle quantité de 100 centimètres cubes d'acide, on décante de nouveau et le contenu du ballon est jeté sur un filtre. On lave alors, sur le filtre, à l'acide chlorhydrique très faible jusqu'à disparition de toute trace de chaux, ensuite on soumet à un lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne produisent qu'un trouble très faible au contact d'une goutte de nitrate argentique. La terre est alors transvasée de l'entonnoir dans le ballon au moyen de 150 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque à 3 $^0/_0$. Le ballon renfermant la terre et l'ammoniaque est secoué de temps en temps et, après cinq à six heures, la solution est décantée dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes. On ajoute dans le premier ballon, où est restée la plus grande partie de la terre, une nouvelle quantité d'environ 100 centimètres cubes d'ammoniaque, et, après un contact de trois ou quatre heures, la seconde solution est réunie au premier extrait. Après la troisième extraction, l'extrait devient ordinairement presque incolore ; après la quatrième extraction, on remplit le ballon de 500 centimètres cubes au trait de jauge et on laisse déposer. Dans le cas où la terre renferme une grande quantité de fine argile, il est nécessaire d'abandonner la solution au repos pendant deux à dix heures, ou davantage, suivant les cas. On prélève 50 ou 100 centimètres cubes du liquide filtré et on évapore à sec dans une capsule en platine tarée, on dessèche au bain d'air à 101 ou 102° (à cause de l'énergie avec laquelle l'humus retient l'humidité), on pèse, incinère, repèse et la perte de poids est calculée comme humus. L'extrait humique peut être brun ou noir.

Dosage de l'azote. — 5 ou 10 grammes de terre sont traités à l'acide chlorhydrique dilué, comme pour la détermination de l'humus. Si la terre ne renferme qu'une petite quantité de matière organique, on prend 15 à 20 grammes. Après le traitement à l'acide, la terre est soumise à l'action d'une lessive de soude à 3 $^0/_0$, 200 centimètres cubes de cette solution filtrée sont acidifiés par l'acide sulfurique et évaporés presque à siccité dans un ballon à distillation de Kjeldahl. On détermine l'azote à la manière ordinaire.

ALCOOL. — BIÈRE. — FERMENTATIONS

Fermentation alcoolique sans levure

Par **M. Buchner**

(*Berichte D. ch. Ges.* 1897, p. 117 et 110).

Jusqu'ici on n'avait pu séparer la fermentation de la cellule de levure vivante : Voici un procédé qui réalise cette séparation : 1 kilogramme de levure de bière pressée mais exempte de fécule est mélangé avec son poids de sable quartzeux, 250 grammes de terre d'infusoires (Kieselguhr) et le tout broyé ensemble jusqu'à ce que la masse soit devenue humide et plastique. On ajoute alors 100 centimètres cubes d'eau à la pâte, et on la soumet peu à peu à une pression atteignant finalement 4 à 500 atmosphères. On obtient ainsi 350 centimètres cubes de liquide. On broie de nouveau le residu, on ajoute encore 100 centimètres cubes d'eau, et, en pressant une seconde fois, on produit encore 150 centimètres cubes de liquide. On a donc pour 1 kilogramme de levure environ 500 centimètres cubes de liquide, donc 300 centimètres cubes proviennent du contenu des cellules. On agite avec 4 grammes de kieselguhr et l'on filtre sur papier.

Le liquide filtré est parfaitement clair, un peu opalescent, jaune pâle. Sa densité dans un essai a été trouvée de 1,0416 à 17°. En le faisant bouillir, il se produit une coagulation très abondante, presque une prise en masse. La coagulation commence vers 35–40° : auparavant on voit se dégager des bulles de gaz, qui sont constituées par de l'acide carbonique dont le liquide est saturé. Dans une bonne préparation le liquide contenait 6,7 °/₀ de matière sèche, 1, 15 °/₀ de cendres et 3,7 °/₀ de matières azotées totales.

Ce suc de levure est capable de provoquer la fermentation des hydrates de carbone. En le mélangeant en volume égal avec une solution concentrée de saccharose, on voit déjà se produire après un temps variable de 15 à 60 minutes un dégagement d'acide carbonique qui continue longtemps. Le glucose, le lévulose, le maltose se comportent de même, tandis qu'il n'y a aucune fermentation avec le lactose ni avec la mannite.

Les mélanges de sucre et de suc de levure placés dans une glacière se troublent au bout de quelque temps sans qu'on puisse découvrir aucun organisme ; on aperçoit seulement avec le grossissement de 700 diamètres des granulations de matière azotée dont la précipitation est sans doute causée par les acides qui se produisent pendant la fermentation. Si, au suc de levure, on ajoute du chloroforme, la fermentation se produit néanmoins, elle se manifeste également quand le suc de levure a été filtré à travers un filtre Berkefeldt au kieselguhr, qui retient sûrement toutes les cellules de levure. Le liquide ainsi filtré fermente la saccharose, même à 0°, au bout d'un jour environ. En introduisant dans une solution de saccharose à 37 °/₀ un tube de parchemin, contenant du suc de levure, on voit après quelques heures des bulles de gaz à la surface du tube, et le même phénomène se manifeste avec plus d'énergie dans l'intérieur du tube par suite de la diffusion du sucre.

Le pouvoir fermentatif du suc s'atténue rapidement. Il disparaît tout à fait au bout de cinq jours, même en conservant le liquide à 0°. Cependant, en mêlant le suc avec une solution concentrée de saccharose, le dégagement de CO^2 continue pendant 15 jours dans une glacière. Il peut donc y avoir soit une action conservatrice de l'acide carbonique empêchant l'accès de l'oxygène, soit un effet alimentaire du sucre facilement assimilable.

Peu de recherches ont été faites jusqu'ici pour déterminer la nature de la substance active dans le suc de levure. Chauffé à 40-50° il dégage CO^2, puis une précipitation de matière azotée commence ; en filtrant au bout d'une heure, le liquide filtré possédait encore une faible action fermentative sur le saccharose dans un essai, tandis que dans un second, il n'en avait conservé aucune. Il semble donc que la matière active soit affaiblie ou coagulée à 40-50°. D'autre part, 20 centimètres cubes de suc, précipités par l'alcool (60 centimètres cubes) donnent un précipité contenant 2 grammes de matière sèche. Celle ci, après dessiccation dans le vide, se dissout très faiblement et la solution n'a plus aucune action fermentative; on compte chercher à isoler la substance active à l'aide du sulfate d'ammoniaque.

En ce qui concerne la théorie de la fermentation, on peut déjà tirer des faits précédents quelques indications : d'abord, il semble prouvé que la fermentation peut s'accomplir sans l'intermédiaire d'un organe compliqué comme la cellule de levure ; la matière active du suc de levure est bien plutôt une substance dissoute, sans doute une matière azotée, que l'on peut désigner sous le nom de *zymase*.

L'hypothèse que les cellules contiennent une matière produisant la fermentation a été émise d'abord par Traube en 1858, puis par Hoppe-Seyler un peu plus tard.

Il reste maintenant à décider si la zymase peut être comptée au nombre des enzymes déjà connus. Nægeli a déjà remarqué qu'entre l'action fermentative et celle des enzimes connus, il existe des différences importantes.

Ces enzimes produisent des hydrolyses qui peuvent être imitées par des moyens chimiques ; au contraire, la fermentation provoque des transformations complexes que l'on ne peut reproduire entièrement.

L'invertine peut être extraite par l'eau des cellules tuées par la chaleur sèche (une heure à 150°), tandis que la substance active de la fermentation ne peut être isolée de cette façon. Cette substance n'existe probablement plus dans les cellules fortement chauffées ; et, quand elle a été précipitée par l'alcool, elle devient insoluble. On peut en conclure qu'elle appartient au groupe des albuminoïdes et qu'elle se rapproche du protoplasma bien plus que l'invertine.

Miquel a publié des vues analogues au sujet de l'urase, enzyme extrait des bactéries provoquant la tranformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque : cet enzyme se diffuse à l'extérieur de la cellule. Les mêmes résultats ont été obtenus dans les expériences de Fischer et Lindner relatives à l'action de la monilia candida sur le saccharose. Hansen et d'autres auteurs n'avaient pu isoler l'enzyme qui permet à cette monilia d'invertir le saccharose, et Fischer y estparvenu en broyant les cellules avec du sable de façon à les ouvrir.

La fermentation du sucre par la zymase peut se faire dans l'intérieur des cellules, mais il est plus vraisemblable que la zymase se diffuse dans la solution sucrée. La fermentation ne serait donc un acte physiologique que par un côté : la production de zymase dans les cellules. Nægeli et Löw ont montré que dans un milieu d'abord faiblement alcalin par K^3PO^4, puis devenant neutre, et à 30°, les cellules de levure laissent diffuser des quantités notables d'albuminoïdes coagulables, et nos essais ont prouvé que la zymase traverse le papier parchemin.

Tableau des essais :

Numéros	Volume de suc de levure	Hydrates de carbone	Concentration	Température
1	30cc	30cc saccharose	37 %	0°
2	50	50 —	37 —	0
3	150	150 —	37 —	0
4	20	20 —	37 —	0
5	30	30 —	37 —	0
6	20	20 —	37 —	laboratoire
7	20	20 —	37 —	40°
8	30	30 —	12 —	0
9	5	5 maltose	33 —	0
10	10	5 —	26 —	0
11	10	10 glucose	33 —	0
12	10	10 —	26 —	0
13	10	10 fructose	33 —	0
14	10	10 —	25 —	0
15	10	10 lactose	saturée	laboratoire
16	10	10 mannite	—	—

Remarques. — Essai 1. — Dégagement sensible de gaz au bout de 1 heure, et il continue pendant 14 jours ; la couche de mousse mesure environ 1 centimètre, le gaz trouble l'eau de chaux.

Essai 2. — Dégagement abondant de gaz, la solution limpide se trouble après 3 jours, mais sans précipité. Au bout de 3 jours on trouve 1 gr. 5 alcool : il faut en déduire la quantité restant dans la levure évaluée à 0 gr. 3 au plus. — L'examen microscopique ne donne aucun organisme, mais des granulations de matière azotée causant l'opalescence.

Essai n° 3. — L'essai microscopique ne donne pas de résultat. Des cultures sur plaque au bout de 3 jours dans le moût gélatiné et le bouillon peptone gélatine donnent, après 6 jours, 11 colonies, pour une plaque, aucune sur deux autres dans le moût gélatiné et 50-100 colonies liquéfiant la gélatine sur les plaques à bouillon peptonisé. Le dosage d'alcool dans cet essai fournit 3 gr. 3 alcool, dont il faut retrancher 1 gr. 2 fourni par la levure. La fermentation a donné 2 grammes d'alcool.

Essai 4. — Dégagement gazeux après 2 jours. Dure 14 jours avec léger louche. Le suc avait été filtré sur un filtre Berkefeldt au kieselguhr.

Essai n° 5. — Dégagement gazeux après 1 jour, dure encore après une semaine, le liquide parfaitement clair le suc avait été passé au filtre Berkefeldt et la solution sucrée stérilisée à l'autoclave.

Essai n° 6. — Bulles gazeuses au bout de 1 heure.

Essai n° 7. — Gaz après 2 heures, et couche de mousse de 10 centimètres ; le dégagement cesse après 1 jour et il y a une forte précipitation.

Essai n° 8. — Dégagement gazeux encore après 6 jours, l'examen microscopique au bout de ce temps ne montre aucun organisme.

Essai 9. — Fermentation après 1 heure.

Essai 11. — Fort dégagement après 20 heures seulement, mais durant encore après 12 jours.

Essai 12. — Gaz au bout de 1/2 heure, dure 12 jours. Examen microscopique négatif.

Essai 13. — Gaz au bout de 1/4 heure, reste encore actif après 3 jours. La solution reste claire.

Essais 15 et 16. — Aucune fermentation.

Dans une seconde communication, Buchner apporte d'autres faits. Il veut répondre à une objection présentée. On a cru, en effet, que la fermentation peut être causée par des débris de protoplasma vivant.

Dans la préparation du suc de levure, il abaisse à 50 centimètres cubes la quantité d'eau ajoutée en obtenant toujours la même dose, 500 centimètres cubes de suc par kilogramme de levure ; comme matière première, il prend toujours la levure basse de brasserie, ayant constaté que la levure haute pressée, provenant d'un moût de grains, est incapable d'agir sur le saccharose, le traitement se faisant de la même façon.

Conservation du suc de levure. — Dans la glacière, elle dure plus de deux jours, tandis que, dans une chambre à la température ordinaire, le suc devient inactif au bout d'un seul jour ; la présence ou l'absence d'air sont sans influence. La cause de l'altération est probablement la présence dans le suc d'un enzyme peptonisant, et la présence d'un tel enzyme a été démontrée par Hahn. Le suc actif laisse coaguler à 40-50° une grande quantité d'albumine, tandis que le suc devenu inactif ne donne lieu qu'à une très faible coagulation ; l'activité suit donc la quantité de matières coagulables.

Cette même propriété explique l'action conservatrice du saccharose ; en effet, on sait que l'action de la pepsine sur la fibre à 37° est fortement ralentie par une addition de 40 $^0/_0$ de saccharose et il en est probablement de même pour l'action destructive de l'enzyme peptonisant du suc de levure.

Cette altérabilité du suc de levure et la variation de la quantité de zymase poussée quelques fois au point d'une absence complète dans la levure de grains, expliquent les différences d'activité constatées dans les préparations successives.

L'activité du suc de levure est-elle due à des restes de protoplasma ?

L'addition de chloroforme-benzol, et même d'arsénite de soude ne détruit pas l'activité du suc de levure, tandis qu'elle empêche le développement des cellules vivantes : les débris de protoplasma n'étant plus protégés par la membrane doivent être encore plus sensibles à ces antiseptiques.

On a constaté, d'autre part, que le suc de levure, concentré dans le vide à une température de 30-35°, puis desséché complètement à cette même température, conserve son action spéciale. Il présente alors l'aspect du blanc d'œuf desséché, équivalant à 9-10 $^0/_0$ de la quantité de suc. Cette matière sèche se dissout presque complètement dans l'eau à 30°, et, en filtrant à plusieurs reprises la solution sur papier, on obtient un liquide limpide qui provoque la fermentation d'une solutiou de saccharose à 75 $^0/_0$ en 6 à 10 heures, et le dégagement gazeux continue pendant plusieurs jours. Le suc de levure desséché conserve son énergie pendant 20 jours au moins.

La précipitation à l'alcool a permis également d'isoler la matière active ; on y arrive en versant le suc de levure dans 12 fois son volume d'alcool absolu, essorant ce précipité et le séchant rapiment : la poudre blanche ainsi préparée (3 gr. 2 pour 50 centimètres cubes de suc), se dissout en partie dans l'eau à 30°, et, après filtrations répétées, elle provoque la fermentation du sucre au bout de 5 heures. La précipitation de la zymase par le sulfate d'ammoniaque n'a encore donné jusqu'ici aucun résultat.

Conclusions

Ces résultats prouvent que la fermentation est produite par un enzyme, c'est-à-dire une substance chimiquement définie, et non par des débris de plasma.

De nouvelles preuves viennent confirmer l'existence de la zymase ; de la levure lavée à plusieurs reprises, puis pressée énergiquement pour enlever l'eau adhérente, est étalée en couche mince et laissée à l'air pendant un jour ou deux ; elle peut être alors séchée à 37° sans altération et fournit une poudre jaunâtre, présentant un goût agréable de levure. Une moitié A de cette poudre, environ 18 grammes, est chauffée 6 heures à 100° dans un ballon fermé par un tampon d'ouate ; les ensemencements prouvent qu'il ne reste aucune cellule vivante.

La deuxième moitié B est chauffée une heure à 140°-145°, pour détruire sûrement tout organisme vivant. On introduit les deux fractions séparément dans une solution de saccharose à 37 $^0/_0$ et on place le tout dans l'eau à 37°. En 3 heures, A fournit un fort dégagement de CO^2, qui fait déborder la mousse au bout de 5 heures, et cesse après 10 heures, quoiqu'il reste beaucoup de sucre. Au contraire, B ne donne aucun phénomène de fermentation.

Donc la levure morte possède encore de la zymase, tandis que celle-ci est détruite par le chauffage à 140-145° pendant une heure. La zymase est donc intermédiaire comme résistance entre le protoplasma et l'invertine, puisque cette dernière résiste une heure à 145°.

Formation du sucre et de l'amidon dans l'orge et le malt.

Par **M. Grüss.**

(*Woch. für Br.*, 1897, p. 321.

Dans certaines circonstances, le malt touraillé contient moins de sucre que le malt vert d'où li provient. Delbruck a fait à ce sujet les remarques suivantes : « Il semble certain que le malt sucré respire plus énergiquement, et que l'on ne peut conserver après le touraillage la supériorité en sucre que l'on a pu obtenir au germoir. Cependant, dans quelques cas, le malt touraillé a pu présenter une teneur en sucre plus élevée. Par exemple, un malt vert, à 7 $^{0}/_{0}$ de sucre donnera, avec la méthode habituelle, 6,3 $^{0}/_{0}$ après touraillage. Un autre malt vert travaillé à 24° contient 7,9 $^{0}/_{0}$ de sucre, il doit donc avoir 6,6 $^{0}/_{0}$, il reste un gain de 0,3 $^{0}/_{0}$ ».

De bruck a confié à l'auteur le soin d'étudier si le touraillage agissait par dessication simple ou comme maturation du grain, et, dans ce dernier cas, comment on doit le diriger pour conserver les produits de transformation obtenus au germoir. Avant d'aborder cette question, il est bon de rappeler les transformations qui s'opèrent pendant la germination.

Les enzymes diastasiques. — Van Tieghem a montré le premier que le scutellum des graminées sécrétait dans certaines conditions un enzyme diastasique. Brown et Morris, puis Pfeffer et Hansteen, et enfin l'auteur ont montré l'existence de cet enzyme, et prouvé que la saccharification de l'empois d'amidon exécutée par le germe détaché était bien due à un enzyme et non à une intervention bactérienne.

Cet enzyme se déplace, car les cellules de l'endosperme, placées entre le scutellum et les cellules à amidon contiennent de la diastase. En outre, en considérant des grains non germés, l'examen microscopique montra que les cellules de l'endosperme contenaient de la diastase, tandis que le scutellum et les cellules en palissade n'en renfermaient pas ; par suite, après la mort du germe, il ne s'était plus produit de diastase. En dehors de l'amidon, les parois cellulaires sont aussi attaquées par un enzyme diastasique ; il se produit une dissolution partielle, les portions les plus attaquables étant entrainées et consommées pendant la germination tandis que les portions les plus résistantes disparaissent bien plus lentement. La composition des parois cellulaires est peu connue ; on admet qu'elles sont constituées par des hémi-celluloses, se rattachant soit aux pentosanes, soit à la galactane.

Quant à l'existence d'un enzyme spécial, la cytase, destiné à attaquer les parois cellulaires, l'auteur n'y croit pas, et sa négation est partagée par Reinitzer. Il pense qu'une seule et même diastase attaque l'amidon et les parois cellulaires, l'action étant d'autant plus lente que la substance est plus résistante.

Invertase. — Brown et Héron ont montré l'existence d'un enzyme inversif dans le malt, et Kjeldahl a établi que cet enzyme se trouvait surtout dans les radicelles ; enfin O'Sullivan s'est occupé de cette question, et pense au contraire que l'embryon seul contient ce ferment inversif.

On peut trouver que la diastase secrétée par le scutellum possède des propriétés inversives, en procédant de la façon suivante qui élimine l'accès des bactéries : 75 grains d'orge ayant germé 5 jours sont lavés au sublimé, puis jetés dans l'eau stérilisée. On prépare seulement les endospermes, et le reste est mis de nouveau dans l'eau stérilisée.

I. 25 embryons sont bouillis à plusieurs reprises et placés dans un ballon avec une solution de saccharose à 3,5 $^{0}/_{0}$. Solution A.

II. 25 embryons sont amputés des radicelles, et placés dans 25 centimètres cubes de la même solution sucrée. Liquide B.

III. 25 embryons intacts sont mis dans 25 centimètres cubes de liquide sucré. Solution C.

Enfin, comme quatrième liquide D, on emploie la solution sucrée telle quelle, et l'action est prolongée 6 heures.

Solution A. Embryons morts, 1 centimètre cube de la solution, avec 0 cc. 1 de Felhing donne une trace très faible de Cu^2O, comme la solution sucrée primitive. Polarisation 7°2.

Solution B. Embryons sans radicelles, 1 centimètre cube avec 0 cc. 1 Fehling, réduction partielle mais non complète. Polarisation 7°.

Solution C. Réduction complète de 0 cc. 1 de Fehling par 1 centimètre cube de liquide. Polarisation 6°8.

Solution D (sucre pur) réduction très faible comme dans A, et polarisation 7°2.

L'enzyme sécrété par le scutellum a donc des propriétés inversives, mais il n'y a pas entre les essais B et C de différences assez fortes pour localiser ces enzymes dans les radicelles ; d'ailleurs Crapek a constaté que pour le maïs les radicelles n'invertissaient pas le saccharose.

D'autres expériences rendent probable que les cellules en palissade seules sécrètent le ferment inversif.

On a cherché à estimer les valeurs respectives du pouvoir saccharifiant et du pouvoir inversif de l'enzyme sécrété par le scutellum ; on a préparé trois solutions. Savoir :

A. 50 centimètres cubes d'eau contenant 38 % de saccharose et 1 % empois d'amidon

B. 50 centimètres cubes eau avec 3,5 % saccharose

C. 50 centimètres cubes eau avec 1 gramme empois d'amidon.

Les trois liquides sont stérilisés et placés, encore chauds, dans un local stérile. D'autre part, on sépare les embryons de 12 grains d'orge lavés au sublimé, et l'on fixe des fils ainsi stérilisés à une baguette de verre. On les lave à l'eau stérilisée ; chaque groupe de 4 est introduit dans l'appareil, de telle sorte que les embryons plongent dans le liquide des expériences. Après 26 heures on dose le sucre au Fehling, et, en corrigeant de la faible réduction que présentaient les liqueurs après stérilisation, on trouve :

5 centimètres cubes de	A	réduisant 1cc,3	Fehling
—	B	0cc,35	—
—		1	—

En retranchant de la réduction de A, les 0cc.35 provenant de B, il reste 0cc.95 de Fehling comme mesure de l'action saccharifiante exercée sur l'amidon. On peut donc admettre d'une façon approchée que le pouvoir inversif est le tiers de l'action saccharifiante. Cette faiblesse relative de l'effet inversif correspond à la réalité des faits, car, dans un grain en germination, il y a une petite quantité de saccharose inverti avant de passer les cellules en palissade. Le saccharose inverti ne va d'ailleurs pas dans le parenchyme du scutellum ; mais il est, comme le maltose, absorbé par le protoplasma.

Tout ce qui a été attribué à la cytase doit donc être rapporté à l'invertase, ou plus probablement à la diastase qui exerce en même temps une action saccharifiante, et l'on ne pourra admettre avec certitude l'existence d'une cytase et d'une invertase que si l'on arrive à séparer les enzymes.

L'enzyme séparé du scutellum possède donc une triple action, savoir : saccharifiante sur l'amidon, cytasique sur les hémi-celluloses, celles-ci étant d'autant plus lentement attaquées qu'elles sont plus résistantes, enfin invertive sur le saccharose.

Sur l'enzyme dissolvant la cellulose dans l'orge.

Par **M. Reinitzer**.

(*W. für Br.* 1897, p. 304.)

Brown et Morris ont admis l'existence dans les graminées en germination d'un enzyme particulier, la cytase, capable de dissoudre les enveloppes cellulosiques des grains d'amidon, et ils ont indiqué que les parois disparaissaient avant que l'amidon fût attaqué par la diastase ; ils ont reproduit les phénomènes de dissolution de la cellulose avec une infusion aqueuse de malt vert, l'action de la cytase cessant quand cette infusion a été chauffée à 60°, tandis que le pouvoir saccharifiant subsiste. Ils ont donc conclu à l'existence de deux enzymes, mais sans pouvoir les séparer, et se sont contentés d'essayer l'effet de la cytase sur des parois cellulaires d'autre origine.

Reinitzer pense, au contraire, que les essais sont de nature à faire douter de l'existence de la cytase, puisqu'ils ont montré que les parois cellulosiques se comportaient de façon très variée. Il y a déjà de grandes différences dans la façon dont se comportent les enveloppes cellulosiques des grains d'amidon, puis des orges de diverses espèces. Enfin, la cytase n'attaque ni les parois des couches de gluten, ni les enveloppes du grain.

Dans toutes leurs recherches, Brown et Morris ont admis que les parois cellulaires étaient constituées par de la cellulose. Mais, puisqu'il s'agit toujours d'un seul et même enzyme, ayant des actions variées, il faut admettre que ces différences sont dues à l'une des trois causes suivantes :

1° Les parois cellulaires ont une épaisseur différente.

2° Elles sont rendues plus ou moins résistantes par des matières étrangères.

3° Elles ne se composent pas d'une seule et même substance, les celluloses, mais d'hydrates de carbone différents, voisins de la cellulose.

Pour différentes considérations, Reinitzer adopte la troisième hypothèse, et il cherche à éliminer la nature chimique des parois cellulaires qui sont réellement dissoutes par la cytase, et d'autre part l'action de cette dernière sur la cellulose pure.

Nature chimique des parois cellulaires attaquées par la cytase. — Les parois cellulaires des grains d'amidon dans l'orge sont très minces, mais présentent nettement une lamelle médiane recouverte de chaque côté par des couches de matière. En faisant agir sur cette paroi de l'infusion de malt à 28-30°, les couches étaient dissoutes en 24 heures, et la lamelle médiane avait à peu près complètement disparu en 2 à 3 jours.

Reinitzer a pensé que ces parois cellulaires étaient formées par des hémi-celluloses facilement attaquables par les acides. Schalze a vérifié que les hémi-celluloses se dissolvaient après 1 à 2 heures d'ébullition avec une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique à 1 $^0/_0$ tandis que, dans ces conditions, la cellulose vraie est à peine attaquée. Avec HCl à 0,5 $^0/_0$, les parois cellulaires de l'orge sont complètement dissoutes en 15 minutes. Or, dans ces mêmes conditions, l'amidon n'est que partiellement attaqué. Il n'est donc pas surprenant que les parois cellulaires formées d'hémi-celluloses, très attaquables, se présentant en grande surface et sous une faible épaisseur, soient dissoutes, même avant l'amidon, par un enzyme pendant la germination.

Reinitzer en déduit que les parois cellulaires de l'orge sont uniquement composées d'hémi-celluloses et ne renferment pas de cellulose ; il considère comme très discutable l'existence d'un enzyme spécialement affecté à la dissolution de ces parois cellulaires.

En reprenant les essais de Brown et Morris sur d'autres parois cellulaires, Reinitzer arrive à cette conclusion que l'extrait de malt dissout seulement celles qui sont formées par des hémi-celluloses facilement hydrolisables.

Action de l'extrait de malt sur la cellulose pure. — On a expérimenté sur la cellulose préparée au moyen de la méthode de Weende, en partant de papier à filtre et de pomme de terre. Les résultats ont toujours été négatifs, qu'on employât l'infusion de malt ou la diastase préparée suivant Lintner. On peut en conclure que la cellulose vraie n'est pas attaquée par l'infusion de malt.

Présence hypothétique de la cytase dans l'orge germée. — Brown et Morris justifient l'existence de la cytase par deux faits : d'abord la dissolution des enveloppes cellulaires, ensuite la perte de cette action dissolvante quand l'infusion de malt a été chauffée à 60°. Le premier argument est détruit par les essais précédents de Reinitzer. Reste le second, que l'on cherche à détruire par l'essai suivant :

On chauffe une portion d'une infusion de malt à 60° pendant 45 minutes (liquide I). On a une séparation nette de flocons coagulés, tandis qu'en chauffant seulement 30 minutes le liquide reste laiteux, même après filtration, au lieu de passer clair. Une autre portion de la même infusion reste telle quelle (liquide II). Dans chacune on place des coupes fines de l'endosperme, préalablement bouillies pour changer l'amidon en empois. On laisse les liquides en présence de vapeur de chloroforme pendant 24 heures à 28-29°. Au bout de ce temps, les parois cellulaires sont fort attaquées dans le liquide II et intactes dans I. Après 48 heures, la plus grande partie des cloisons cellulaires a disparu dans II, et dans I on a une attaque à peu près aussi avancée que dans II ; au bout de 24 heures enfin, après 72 heures, tout est dissous dans II, et presque tout dans I, et dans ce dernier la dissolution est complète après une nouvelle période de 24 heures. Ainsi donc, en chauffant l'infusion de malt à 60°, on retarde de 24 heures environ la dissolution des parois cellulaires, mais c'est un affaiblissement, et non une destruction. Cet affaiblissement n'est pas une raison suffisante pour admettre l'existence d'un enzyme spécial, d'autant plus que la diastase saccharifiante subit, elle aussi, un affaiblissement quand on la chauffe déjà à 55°.

Reinitzer conclut donc que l'existence de la cytase dans l'orge germée est imaginaire, et que les effets attribués à cette cytase peuvent être plus exactement rapportés à la diastase du malt.

Expériences relatives à l'action de la diastase sur l'amidon.

Par **MM. Ling et Baker**.

(*Chem. Society*, 97, LXXI, 508.)

On a examiné les produits solubles dans l'alcool et résultant d'une action limitée de la diastase sur l'empois d'amidon à 70°. Ces produits bruts donnaient avec l'iode une coloration rouge brune et un pouvoir rotatoire $\alpha D = 170°$ pour le diviseur 3,86. On a évaporé à consistance de sirop et épuisé celui-ci par l'alcool à 70 $^0/_0$ bouillant, tant qu'il s'est dissout un peu de matière. On a laissé de côté la dextrine insoluble, on a chassé l'alcool de la solution et repris le sirop par l'alcool à 80 pour cent ; par évaporation, on a un nouveau sirop qu'on traite par l'alcool méthylique, et, la nouvelle solution étant additionnée d'alcool éthylique absolu, il se forme un précipité qui est épuré successivement par l'alcool à 94 $^0/_0$, 90 $^0/_0$ et 80 $^0/_0$. Un petit résidu reste seul.

De l'alcool à 90 $^0/_0$, on retire un corps ayant comme constantes, pour le facteur 3,86 :

$$\alpha D = 146 \text{ et } R = 67.$$

Nous le désignerons par A ; l'alcool à 80 $^0/_0$ abandonne une substance B dont

$$\alpha D = 174 \text{ et } R = 36{,}5.$$

On a dissous 100 grammes de B dans 50 centimètres cubes d'eau, et la solution a été versée

dans 1540 centimètres cubes d'alcool à 80° bouillant ; l'alcool a dissous une matière analogue à l'achroodextrine III de Prior, tandis que la matière précipitée par l'alcool donne après dessication :

$\alpha D = 179°7$ R = 29,9 poids moléculaire = 927:

D'après ce poids moléculaire, le corps paraît se rapprocher de la formule $C^{36}H^{62}O^{31}$, qui est celle de la malto-dextrine de Brown et Morris ; le pouvoir rotatoire est sensiblement le même, mais le pouvoir réducteur est ici plus faible.

Nous proposons de donner à ce corps le nom de malto-dextrine α.

On a préparé une nouvelle quantité de cette malto-dextrine α, et on l'a purifiée en la précipitant par l'acétone de sa solution dans l'alcool à 80 %. Finalement on a séché à 110-120°. Ce produit est tout à fait incolore : il donne

$\alpha D = 180°$ R = 32,8

et l'analyse élémentaire conduit à $C^{36}H^{62}O^{31}$, tandis que le poids moléculaire déterminé fournit le chiffre 926 au lieu de 990.

La malto-dextrine n'a pas encore été obtenue cristallisée. Elle se dissout partiellement dans l'eau froide et complètement dans l'eau bouillante, et ne fournit pas d'ozazone. Traitée par un excès de diastase à 50-60°, elle fournit un pouvoir réducteur d'environ 90.

La fraction A, ayant un pouvoir rotatoire de 146 et réducteur de 67, a été dissoute dans l'eau chaude et versée dans l'alcool bouillant à 90 %. Il ne reste en solution pour ainsi dire que des produits provenant du malt. Le précipité séparé et séché fournit $\alpha D = 167°$ et R = 55. Une nouvelle précipitation à l'alcool amène les constantes à $\alpha D = 171°,7$ et R = 31,5 ; le poids moléculaire trouvé et de 947, donc il consiste en malto-dextrine α.

La solution alcoolique distillée laisse comme résidu un corps dont $\alpha D = 168°$ et R = 43, c'est-à-dire semblable à l'achroodextrine III de Prior ou malto-dextrine β ; une nouvelle précipitation à l'alcool conduit à $\alpha D = 171°, 6$ et R = 43. L'analyse élémentaire concorde avec la formule $C^{24}H^{42}O^{21}$ et le poids moléculaire trouvé, 670, est identique à celui 666 qui répond à la formule indiquée.

En traitant par la diastase en excès la malto-dextrine β, elle donne $\alpha D = 140$ et R = 80 ; son ozazone fond à 150°.

Les produits accessoires volatils de la fermentation.

Par **M. Chapmann**.

(*Journ. of. the feder. Instit. of Brewing.* III, p. 240).

Ces produits accessoires sont les alcools supérieurs, les éthers, le furfurol et les aldéhydes. Après une revue de divers travaux publiés sur cette question, l'auteur expose ses méthodes d'analyse.

Alcools supérieurs. — On extrait ces alcools au moyen du chlorure de carbone, le liquide étudié ayant été convenablement préparé. Les alcools supérieurs sont ensuite oxydés à l'état d'acides gras, que l'on titre avec une solution alcaline. Une quantité de bière de quatre à huit litres est distillée de façon à recueillir la totalité de l'alcool sous un volume de 5 à 600 centimètres cubes ; le liquide aqueux resté dans le ballon est exempt d'alcools supérieurs, et le distillat contient ceux-ci ainsi que les éthers et le furfurol. — On complète ce distillat à un volume connu et on en prend 100 centimètres cubes pour le dosage des alcools supérieurs. — On dilue avec une solution saturée de sel, jusqu'à ce que la densité du liquide soit 1,10 et on épuise par 100 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, employés en quatre fois. Le chlorure est séparé, lavé d'abord avec une solution saturée de sel, puis avec une solution saturée de sulfate de soude, puis filtré. On ajoute une quantité suffisante de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, et on fait bouillir huit heures au réfrigérant ascendant. — On distille ensuite, on rajoute de l'eau dans le ballon, et on redistille jusqu'à ce qu'il reste seulement 5 centimètres cubes dans le ballon. Le distillat est titré d'abord en présence d'hélianthine, qui indique la petite quantité d'acide chlorhydrique qui a pu passer, ensuite en présence de phénol-phtaléine et de baryte décinormale, ce qui fournit les acides organiques. — On évapore à sec dans une capsule tarée, et, du poids de sel obtenu, sachant la quantité de baryte employée, on peut déduire le poids moléculaire de l'acide, et par suite le caractériser.

Éthers. — Un échantillon de liquide alcoolique est neutralisé exactement par la baryte décinormale, en présence de phénolphtaléine, puis on ajoute 20 centimètres cubes de cette solution alcaline et on chauffe au réfrigérant ascendant pendant une heure. — On titre l'alcali non employé, et on peut en déduire les éthers exprimés en acétate d'éthyle.

On a vérifié que le furfurol n'apportait pas d'erreur sensible, quoiqu'il soit décomposé par les alcalis en donnant du pyromucate. On a fait le dosage des éthers, après avoir immobilisé ce fur-

furol en combinaison avec l'aniline par ébullition avec le phosphate d'aniline, et le résultat n'a pas été modifié sensiblement.

Furfurol. — On le dose colorimétriquement en opérant sur 10 centimètres cubes de distillat avec une solution de 1 centimètre cube d'aniline incolore et 2 centimètres cubes acide acétique cristallisable. On compare à une solution type contenant 1/2 milligramme de furfurol par centimètre cube et ajoutée peu à peu à 10 centimètres cubes d'alcool à 80 °/₀.

Aldéhyde. — On se contente d'indiquer la réaction au bisulfate de rosaniline, à défaut d'un procédé de dosage convenable pour les petites quantités qu'on a rencontrées.

On a obtenu les résultats suivants, exprimés en pour cent d'alcool, pour diverses bières anglaises :

	A	B	C	D	E	F
Alcools supérieurs (en alcool amylique)	0,25	0,130	0,140	0,084	0,070	0,051
Ethers (en acétate d'éthyle)	0,036	0,044	0,012	0,037	0,024	0,021
Furfurol	0,002	0,0006	0,002	0,0018	0,0006	trace
Aldéhydes	trace	trace	forte trace	forte trace	trace	—

F se rapporte à un wisky de bonne qualité en fût depuis quatre ans.

Pour les alcools supérieurs, A contenait surtout : propylique et amylique ; B, butylique ; C, amylique et butylique ; enfin E amylique.

Influence de la conservation. — On a partagé un échantillon de bière en deux portions. L'une a été analysée de suite, l'autre mise en bouteilles, et examinée après trois mois de garde.

	Fraiche	Après 3 mois
Alcools supérieurs	0,080	0,098
Ethers	0,024	0,036
Furfurol	0,0006	0,001
Aldéhyde	trace	trace sensible

Les écarts étant très faibles, on a fait de nouveaux essais : A est une bière de bar en bouteilles depuis vingt ans, B depuis seize ans, et C depuis vingt ans.

	A	B	C
Alcools supérieurs	0,140	0,102	0,110
Ethers	0,165	0,170	0,156
Furfurol	0,0015	0,005	0,005
Aldéhyde	trace	légère trace	légère trace
Acides fixes (en acide lactique)	—	0,48	0,50
Acides volatils (en acide acétique)	—	0,08	0,07

Les éthers ont augmenté considérablement, mais le taux d'alcools supérieurs n'est pas plus élevé que dans les bières fraîches, malgré la fermentation lente et continue qui s'était produite. Il semble donc, contrairement à l'opinion de Lindet, que les alcools supérieurs ne se forment pas spécialement quand la fermentation diminue d'activité.

Influence de la température de fermentation. — On a mis en levain deux cuves du même moût avec la même levure. On a pris des échantillons dans les deux cuves, à divers moments.

Pour les essais A, B et C les températures haute et basse étaient respectivement :

A	19°.	23°3.
B	19°.	23°6.
C	19°.	23°3.

	A		B		C	
	froide	chaude	froide	chaude	froide	chaude
Alcools supérieurs	0,130	0,223	0,140	0,206	0,151	0,190
Ethers	0,036	0,060	0,024	0,038	0,021	0,013

Il y a donc accroissement du taux d'alcools supérieurs quand la température de fermentation s'élève, et, dans deux cas sur trois, il y a accroissement parallèle des éthers.

Pouvoirs rotatoires du maltose et de l'amidon soluble.

Par **MM. Brown, Morris** et **Millar.**

(*Journ. of the chem. Society*, 1897, N° 1).

Le pouvoir rotatoire du maltose anhydre a été déterminé dans ces dernières années par Meissl (*Prakt. chem.* 21, 274) et par Ost (*Chem. Zeit.* 19, 1501).

Meissl trouve que αD diminue quand la concentration et la température augmentent, et en représentant par P le pour cent de maltose anhydre et par T la température, il arrive à la formule :

$$\alpha D = 140{,}375 - 0{,}01837\ P - 0{,}095\ T$$

Ost nie toute influence de la concentration, et trouve 137°,04 à 20°, ce qui fournit à 15°,5 en appliquant la formule de Meissl, 137°,46, tandis que les auteurs trouvent 137°,93.

Le nombre d'Ost n'est pas tout à fait exact, car on a admis que le maltose hydraté, séché dans le vide jusqu'à poids constant, contenait exactement 5 % d'eau, tandis qu'en réalité il en renferme 5,46 %. En appliquant cette correction, on trouve 138°,12 pour Ost et 137°,93 pour nos auteurs, pour des concentrations comprises entre 2 et 20 %. On peut donc admettre comme chiffre définitif pour le maltose.

$$\alpha D = + 138°$$

Pour l'amidon soluble, on l'a préparé par la méthode de Lintner, c'est-à-dire par l'action de HCl à 7,5 % sur la fécule à froid. En limitant l'action à quelques heures, le corps dissous est dénué de pouvoir réducteur. On a trouvé αD = + 202°.

Relation entre le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur des produits de saccharification de l'amidon par la diastase.

Par **MM. Brown, Morris** et **Millar.**

(*Journ. of the Chem. Society*, 1897, N° 1).

O. Sullivan a déjà montré en 1876, qu'en comptant les sucres réducteurs en maltose, et les non réducteurs en dextrine, il y avait une relation entre le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur des produits de l'hydrolyse à divers moments.

Plus tard, Brown et Morris (*Trans.* 1885, p. 27) ont constaté que tout produit d'hydrolyse de l'amidon pouvait être envisagé comme un mélange de maltose et de dextrine ayant un pouvoir rotatoire $\alpha j = 216°$ rapporté au diviseur 3,86. Il en résultait que le pouvoir rotatoire une fois connu, on pouvait en déduire le pouvoir réducteur.

Les auteurs apportent une série de déterminations montrant encore cette relation, et en calculent αD d'après le R déterminé expérimentalement. L'écart avec le pouvoir rotatoire déterminé ne dépasse guère 1°.

En traçant une courbe dont les abscisses sont les pouvoirs réducteurs et les ordonnées les différences entre le pouvoir rotatoire et celui de l'amidon soluble, on trouve que cette courbe est sensiblement identique à une droite joignant les coordonnées du maltose et de l'amidon soluble. On peut donc représenter αD, à un moment quelconque, par l'équation :

$$\alpha D = 202 - \frac{202 - 138}{100} \times R$$

Ou plus simplement :

$$\alpha D = 202 - 0{,}64\ R$$

Cette relation se vérifie sensiblement avec les nombres indiqués par Lintner et Dull pour leurs dextrines, amylodextrine, érythrodextrine, achroodextrine I et II et les divers produits d'attaque de l'amidon par l'acide oxalique ; la concordance n'est pas parfaite, parce que la dessiccation de ces produits n'a pas été complète. Comme le montrent Brown et Morris, au contraire, il y a une forte divergence pour l'isomaltose. Il en résulte que l'isomaltose de Lintner ne peut être un produit pur.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 octobre. — Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor. Note de MM. Moissan et Dewar.

Le gaz fluor se liquéfie avec facilité à la température d'ébullition de l'air atmosphérique. Le point d'ébullition du fluor liquide est de — 187°. Il est soluble en toutes proportions dans l'oxygène et dans l'air liquide. Il n'est pas solidifié à — 210°. Sa densité est de 1,14, sa capillarité est moindre que celle de l'oxygène liquide ; il n'a pas de spectre d'absorption, il n'est point magnétique.

Enfin, à — 210, il n'a pas d'action sur l'oxygène sec, l'eau et le mercure, mais il réagit encore, avec incandescence, sur l'hydrogène et l'essence de térébenthine.

— Sur la transformation directe de la chaleur en énergie électrique. Note de M. Deprez.

— Sur les spectres des composantes colorées des étoiles doubles. Note de M. Huggins.

— Sur les spectres des étoiles principales du Trapèze de la Nébuleuse d'Orion. Note de M. Huggins.

— Note relative aux aptitudes saprophytes du bacille de la tuberculose, à ses affinités avec le bacille du typhus et le colibacille, et aux propriétés immunisantes et thérapeutiques que possède ce bacille converti en saprophyte. Note de M. Ferran.

— M. Espagnol adresse une « Étude sur un appareil élévatoire hydrocentrifuge. »

— M. Coret adresse une note relative à un appareil pouvant servir de photomètre.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le tome VII des « Œuvres complètes de Christian Huygens, publiées par la Société hollandaise des Sciences ».

— Sur les lignes géodésiques de certaines surfaces. Note de M. Wœlsch.

— Sur un nouvel algorithme. Note de M. Lémeray.

— Sur un nouveau sel platineux mixte. Note de M. Vèzes.

Si l'on ajoute à une solution chaude et concentrée de platino-nitrite de potassium une solution d'acide oxalique en proportion telle qu'il y ait un peu plus d'une molécule d'acide par molécule de sel, on obtient une liqueur qui passe au vert en dégageant des vapeurs nitreuses, puis ce dégagement cesse et la liqueur devient jaune d'or. Après refroidissement, il y a précipitation de cristaux prismatiques jaune clair de plato-oxalonitrite de potassium Pt $(CO^2CO^2)(AzO^2)^2K^2 + H^2O$.

S'il y a un grand excès d'acide oxalique, on obtient le plato-oxalate de potassium ; si, au contraire, il y en a moins d'une molécule, il se produit du plato-oxalonitrite ; mais il reste du plato-nitrite non transformé.

Chauffé au-dessus de 500° le plato-oxalonitrite perd 1 molécule d'eau de cristallisation à 240° ; il se décompose en donnant du gaz carbonique. Ce corps est notablement soluble dans l'eau bouillante, mais assez peu soluble dans l'eau froide pour pouvoir servir dans la séparation du platine des autres métaux de son groupe.

— Procédé de distillation et de séparation du brome d'un mélange de bromure et chlorure alcalins. Note de MM. Baubigny et Rivals.

Ce procédé consiste à entraîner, par un courant d'air, le brome mis en liberté par la réaction du sulfate de cuivre et du permanganate de potasse, et à recevoir le métalloïde ainsi entraîné dans une solution de potasse que l'on traite ensuite par une solution nitrique de nitrate d'argent après l'avoir additionnée d'un peu d'acide sulfureux pour décomposer les combinaisons oxygénées du brome qui ont pu prendre naissance.

— Transformation réversible du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la chaleur. Note de M. G. Lemoine.

On peut conclure de cette note que la transformation du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la chaleur rappelle, par ses allures générales, celles du phosphore blanc en phosphore rouge, du cyanogène en paracyanogène et de l'acide cyanique en acide cyanurique. Elle tend progressivement vers une limite exprimée par une tension de vapeur du styrolène.

— Sur la température du maximum de densité des solutions de chlorure de baryum. Note de M. de Coppet.

L'abaissement moléculaire de la température du maximum de densité est sensiblement proportionnel au poids de chlorure de baryum dissous dans 1 000 grammes d'eau.

— Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique Note de Louis Simon.

L'acide pyruvique additionné de potasse, puis de nitroprussiate de sodium, donne une *belle coloration rouge violacé intense* ; l'addition d'acide acétique produit un virage vers le violet foncé ; un excès fait disparaître la coloration. Les sels et les éthers de cet acide donnent cette réaction, mais sa phénylhydrazone ne la donne plus. Cependant, un grand nombre de corps (aldéhydes, cétones, éther acétylacétique, acétone, etc.), fournissent cette réaction. Il en est autrement de la suivante. L'acide pyruvique additionné d'ammoniaque, puis de nitroprussiate de sodium produit au bout de quelques minutes une belle *coloration bleu violacé* ; l'addition de potasse la fait virer au rouge foncé ; l'acide acétique ajouté immédiatement la ramène au bleu. Les dérivés de l'acide pyruvique fournissent cette réaction. Parmi les autres corps, seule l'acétophénone la produit ; on peut donc la considérer comme *caractéristique des dérivés* pyruviques, ce qui permet de supposer qu'elle est due au groupement



$$CH^2 - CO - CO^2H.$$

Les amines agissent sur l'acide pyruvique, et cette réaction paraît appartenir à toutes les amines grasses.

— Action de l'acide azotique sur le cobalticyanure de potassium note de M. Fleurent.

Lorsqu'on fait chauffer pendant dix heures environ, dans un bain-marie à l'ébullition, 100 parties de cobalticyanure de potassium avec 500 parties d'acide azotique étendu de son volume d'eau, on obtient une liqueur fluorescente rouge orangé foncé qui, débarrassée du nitrate de potassium par cristallisations successives, saturée ensuite par le carbonate de potassium et additionnée d'un excès d'alcool à 60°, abandonne une masse sirupeuse analogue à celle obtenue par MM. Jackson et Comey. Mais ce produit n'est pas le seul formé. En effet, la liqueur alcoolique, additionnée de sulfate de cuivre, donne un précipité vert pré formé de cristaux octaédriques microscopiques. Le produit est au nitro-cobalticyanure de potassium.

— Contribution à l'histoire biologique des phosphates. Note de M. Jolly.

D'après cette note, les phosphates existeraient non seulement dans les plasmas et liquides qui entourent les tissus, mais dans ces tissus eux-mêmes. On met en évidence ce fait en faisant d'abord macérer les tissus dans de l'eau acidulée à l'acide acétique, puis dans une solution nitrique de molybdate d'ammoniaque.

— Sur le renversement du courant respiratoire chez les Décapodes. Note de M. Bohn.

— Sur la position systématique du genre *Ctenodrilus* Clap. et ses affinités avec les Cirratuliens. Note de MM. Mesnil et Caullery.

— Sur la segmentation de l'œuf de la Tethys-Fimbriata. Note de M. Viguier.

— Sur l'évolution des tubes criblés primaires. Note de M. Chauveaud.

— Influence de la gelée printanière de 1897 sur la végétation des chênes et des hêtres. Note de M. Griffon.

— Sur les invasions du *Black-rot*. Note de M. Prunet.

Séance du 18 octobre. — M. Le Président annonce que la séance qui doit avoir lieu le 26 octobre sera remise au mardi suivant en raison de la séance publique annuelle des cinq Académies, qui doit avoir lieu le lundi 25 octobre.

— Sur l'observation et l'interprétation cinématique des phénomènes découverts par M. le Dr Zeeman. Note de M. Cornu.

— M. Gaudry, rend compte du congrès géologique international de Saint-Pétersbourg.

— M. Laveran fait hommage à l'Académie d'un « Traité du paludisme » qu'il vient de publier.

— M. de Lapparent fait hommage de son ouvrage : « Notions générales sur l'écorce terrestre ».

— M. Archambault soumet au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé : « De la relation entre les formes du littoral maritime et le régime des courants océaniques ».

— M. Marcellin Langlois adresse une nouvelle démonstration de la loi fondamentale qui figure dans son Mémoire sur la tension superficielle.

— Recherches sur les moteurs à alcool. Note de M. Max Ringelmann.

En somme, les moteurs à alcool donnent moins de rendement que les moteurs à pétrole, ils sont moins économiques et plus dangereux.

— Sur la forme des lignes de force électrique dans le voisinage d'un résonateur de Hertz. Note de M. Gutton.

— Densité de quelques gaz faciles à liquéfier. Note de M. Leduc.

Anhydride carbonique.	1,5287	Oxyde azoteux	1,5301
Acide chlorhydrique.	1,2692	Acide sulfhydrique.	1,1895
Chlore	2,491	Gaz ammoniac.	0,5971
Anhydride sulfureux	2,2639		

— Sur les impuretés des cuivres bruts. Note de M. Schlagdenhauffen.

L'auteur a trouvé parmi les impuretés contenues dans les cuivres bruts, de l'arsenic, de l'antimoine sous forme d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine en général, du sélénium (cette dernière impureté n'a jamais été signalée) enfin du sulfure de plomb. Ne serait-ce pas à la présence de certains de ces corps que serait due la toxicité du cuivre ? MM. Burq et Ducour ont prétendu que le cuivre n'était pas toxique, et ont fait des expériences assez probantes à ce sujet. Du reste, les ouvriers qui travaillent le cuivre et qui sont saturés de ce métal, ne présentent aucun phénomène d'intoxication, contrairement à ce qui se produit pour ceux qui travaillent le plomb, l'arsenic, l'antimoine, etc. Cependant, on a admis et on admet encore la toxicité du cuivre, et s'il y a eu vraiment des empoisonnements, ils paraissent devoir être dus aux impuretés que vient de signaler M. Schlagdenhauffen. Quoiqu'il en soit, l'absorption du cuivre par voie stomacale ne paraît pas devoir se produire jusqu'à l'intoxication, car, lorsque la dose devient un peu trop élevée, il se produit une intolérance immédiate et des vomissements très violents. C'est à cette propriété qu'est dû l'emploi du cuivre comme émétique, et cela dans les cas où les autres émétiques n'auraient pas réussi, surtout quand on ne peut employer le tartre stibié sans danger, comme cela a lieu pour les enfants. Les faits signalés par M. Schlagdenhauffen présentent une grande importance médico-légale, importance d'autant plus grande que l'on pourrait attribuer à la malveillance des empoisonnements occasionnés par des dérivés arsenicaux ou antimonieux qu'une expertise aurait mis en évidence, alors que ces corps proviendraient simplement des ustensiles en cuivre impur qui auraient servi à préparer les aliments.

— Sur la conductibilité électrolytique de l'acide trichloracétique. Note de M. Rivals.

La chaleur moléculaire de dissociation électrolytique de l'acide trichloracétique est égale à + 4,17 cal.

— Sur le poids moléculaire moyen de la matière soluble dans les graines en germination. Note de M. Maquenne.

Le poids moléculaire moyen de la matière soluble s'accroît à mesure que cette matière émigre vers le sommet, c'est-à-dire à mesure qu'elle se rapproche le plus de la forme qu'elle devra conserver dans la graine.

— Observations générales sur les avoines. Note de M. Balland.

Il n'y a pas de rapport entre le poids moyen des grains, le poids des grains à l'hectolitre et la couleur des avoines. Il n'y a également aucune relation entre ces divers facteurs et les matières salines, les matières grasses ou la cellulose ; pour l'azote, les avoines blanches, du moins pour certains pays (Russie) paraissent plus favorisées.

Voici la composition des avoines du marché français en 1896-1897.

	Minimum °/₀ grammes	Maximum °/₀ grammes
Eau	9,80	17,00
Matières azotées	7,10	14,13
Matières grasses	2,89	6,82
Mat. sucrées ou amylacées	56,95	64,32
Cellulose	7,02	12,24
Cendres	1,88	6,90
Poids de l'amande	61,00	79,50
Poids de la balle	20,50	39,00
Poids moyen de 100 grains	1,80	4,32

— Nouveaux pigments biliaires. Note de MM. Dastre et Floresco.

Slœdeler avait désigné sous le nom de pigments biliniprasiniques deux pigements de la bile, l'un jaune et l'autre vert. Ces pigments ne sont ni exceptionnels ni rares ; ils sont intermédiaires entre la bilirubine (pigment originel), et la biliverdine (pigment définitif.)

Le pigment jaune se distingue de la bilirubine par les caractères suivants : 1° le courant d'acide carbonique le colore en vert, 2° l'acide acétique cristallisable, et en général tous les acides en présence de l'alcool le colorent de même, 3° Il n'est pas stable dans le vide, il s'y décolore sous l'influence de la lumière.

Le second pigment est vert (biliprasine), il se distingue de la biliverdine par les réactions suivantes : 1° l'addition de quelques gouttes d'alcali le fait passer au jaune ; 2° le vide le fait passer à la même coloration (bilirubine).

Le pigment jaune est la solution alcaline du pigment vert (acide). L'acide biliprosinique est déplacé par CO^2, tandis que pour la bilirubine et la biliverdine c'est le contraire qui a lieu.

— Action des rayons X sur la chaleur rayonnée de la peau. Note de M. Leclerc.

— M. Tiffrreau adresse une note relative à un mode de production du carbone.

Séance du 26 octobre. — Appareil destiné à mesurer les hauteurs atteintes par les aérostats. Vérification des indications fournies par le baromètre. Note de M. Cailletet.

Il s'agit d'un appareil photographique, destiné à remplacer les observateurs placés à terre, et emporté par le ballon. Cet appareil, à des intervalles rapprochés, photographie automatiquement la vue du sol au-dessus duquel passe en même temps l'image d'un baromètre anéroïde disposé au devant d'un second objectif et venant se fixer sur l'épreuve.

— Rapport sur un Mémoire de M. *Hadamard* intitulé : « Sur les lignes géodésiques des surfaces à courbures opposées », par M. Poincaré.

— M. Aug. Morisse adresse un nouveau Mémoire relatif à la navigation aérienne.

M. Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° L'album de statistique graphique de 1895-96, dressé par le Ministère des Travaux publics sous la direction de M. Cheysson ; 2° le Cours de physique à l'usage des élèves des Écoles spéciales, et à l'usage des candidats aux Écoles spéciales, par MM. Chappuis et Berget.

— Observations de la nouvelle Comète Perrine (1897, oct. 16), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest) ; par M. Bigourdan.

— Sur la déformation des quadratiques. Note de M. Guichard.

— Sur les systèmes complètement orthogonaux dans l'espace à n dimensions et sur la réduction des systèmes différentiels les plus généraux. Note de M. Drach.

— Sur les surfaces de Weingarten. Note de M. Pellet.

— Sur un nouveau procédé pour obtenir l'instantanéité en radiographie. Note de M. Gaston Séguy.

On prend une plaque de verre très mince que l'on enduit des deux côtés d'une couche de gélatino-bromure d'argent, puis on laisse sécher cette émulsion. D'autre part, on prépare sur toile deux écrans souples au calcium violet, de M. Becquerel, en suspens dans du celluloïd. Aussitôt on les applique sur chacun des deux côtés de la plaque à double émulsion, puis on place le tout dans un châssis exerçant une pression sur la surface à l'aide de deux feuilles de carton. Ensuite, on procède comme à l'ordinaire en disposant un thorax avec le transformateur Seguy de 0,15. Au bout d'une demi-minute de pose on développe et on obtient un thorax de la plus complète netteté.

— Sur une nouvelle ampoule bianodique à phosphorescence rouge. Note de MM. Seguy et Gundelag.

On prépare ces ampoules en incorporant à du verre incolore, transparent, et non fluorescent, de l'albumine en poudre et du carbonate de chaux, ou mieux encore du chlorure de didyme. Le verre ainsi préparé a les propriétés suivantes : 1°) La fluorescence est rouge et non plus verte ; 2° Il émet deux fois plus de rayons X que les verres ordinaires ; 3° La fluorescence qu'il excite sur l'écran est plus brillante et d'un vert jaune mêlé de rouge.

— Recherches sur les solutions salines : chlorure de lithium. Note de M. Georges Lemoine.

La détermination du poids spécifique à 0 de solutions contenant des proportions croissantes de sel indique qu'il doit y avoir une modification de la constitution de la dissolution depuis 13LiCl jusque vers 6LiCl par litre, soit depuis LiC, $3H^2O$ jusque vers LiCl, $8H^2O$. Vers 0° les chaleurs de dilution semblent croître régulièrement avec la quantité d'eau. Au-delà de (LiCl + $116H^2O$), il n'y a plus de chaleur dégagée. Vers 20°, les résultats sont presque les mêmes. Le chlorure de lithium anhydre, en se dissolvant

dans un excès d'alcool méthylique, dégage 10,9 cal. pour LiCl. Les chaleurs de dilution mesurées vers 18° montrent qu'au-delà de ($LiCl + 48CH^4O$), il n'y a plus sensiblement de chaleur dégagée.

Lorsque l'on dissout le chlorure de lithium anhydre dans l'alcool méthylique, il y a un dégagement de 11,7 cal. pour LiCl.

La représentation graphique du rapport du poids de sel dissous au poids de la dissolution saturée à diverses températures correspond à peu près à deux droites se coupant vers 30° sous un angle très faible ; la plus inclinée se dirige lentement vers la température de fusion (600° environ). La solubilité décroît progressivement de l'eau à l'alcool éthylique, puis à l'alcool éthylique, puis à l'alcool amylique, à mesure que le poids moléculaire $C^nH^{2n+2}O$ augmente. Les chaleurs de dilution déterminées entre 8° et 15°, indiquent que, au-delà de ($LiCl + 35C^2H^6O$), il n'y a plus sensiblement de chaleur dégagée.

— Sels basiques de magnésium. Note de M. Tassilly.

L'auteur a préparé un oxybromure de magnésium de la façon suivante. On chauffe 300 grammes d'eau contenant 115 grammes de bromure de magnésium cristallisé, on porte à l'ébullition, on retire du feu, puis on ajoute peu à peu et par petites portions 5 grammes de magnésie calcinée à basse température. On porte de nouveau sur le feu, la magnésie se dissout peu à peu. Vers la fin de l'opération on élève la température à 150°. On filtre sur une toile, dans un entonnoir à filtration chaude et l'on enferme la solution obtenue dans des flacons bien bouchés. Au bout d'une quinzaine de jours, l'oxybromure se dépose en petits cristaux aciculaires groupés en houppes agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions longitudinales. Les rendements sont extrêmement faibles. La composition de ce corps paraît répondre à la formule $MgBr^2 3MgO.12H^2O$. Le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent et le magnésium à l'état de sulfate. A 120°, dans un courant d'air sec et privé de gaz carbonique, ce corps perd de l'eau et donne l'hydrate $MgBr^2 3MgO, 6H^2O$. Ces oxybromures sont altérables à l'air, avec fixation de gaz carbonique. L'eau et l'alcool les décomposent, de même que la plupart des réactifs. On ne peut, par le même procédé, obtenir l'oxyiodure, par suite de l'instabilité de l'iodure de magnésium.

— Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins. Note de MM. Baubigny et Rivals.

Dans une note précédente, les auteurs ont indiqué un moyen de séparation du brome au moyen d'un courant d'air ; en même temps ce procédé peut servir au dosage et à la séparation du chlore. Pour arriver à ce résultat, on opère de la façon suivante. On dissout un poids de sel n'excédant pas 0,250 gr. (ou tout au moins ne renfermant pas plus de chlore que n'en comporte 0,250 gr. de chlorure de sodium) dans 100 centimètres cubes d'une solution contenant 15 à 16 °/₀ de $CuSO^4 + 5H^2O$ et 7 à 8 pour 1000 de permanganate. Dans ces conditions, le brome seul est mis en liberté, et on l'entraîne par un courant d'air.

— Sur quelques combinaisons des acétates métalliques avec la phénylhydrazine. Note de M. Mottessier.

L'acétate de zinc phénylhydrazinique $(C^2H^3O)^2Zn. 2(C^6H^5Az^2H^3)$ se prépare par l'action d'une molécule d'acétate sur 2,5 mol. de phénylhydrazine en solution alcoolique à 15 °/₀. Il est en tablettes rhomboïdales peu solubles dans l'alcool à froid. Il fond vers 135°.

L'acétate de cadmium phénylhydrazinique a la même formule que le précédent, il est en cristaux prismatiques très allongés formant des amas radiés. Il fond à 121°.

L'acétate de manganèse phénylhydrazinique prend naissance en faisant réagir 1 molécule d'acétate de manganèse sur 4 molécules de phénhylhydrazine en solution alcoolique à 30 °/₀. Il fond vers 97°.

Tous ces acétates se préparent de la même manière en faisant bouillir les solutions des deux sels. On obtient par le même procédé les acétates doubles de phénylhydrazine, de cobalt ou de nickel.

— Les méthodes de dosage du sucre diabétique. Note de M. Landolph.

Voici les conclusions de cette note : 1°) Le polaristrobomètre seul indique la quantité réelle de sucre diabétique actif. 2°) Le coefficient de réduction donne une quantité double et même triple du sucre polaristrobométrique. 3°) La fermentation décèle une quantité absolument variable de sucre diabétique selon le temps écoulé entre la fin de la fermentation et la lecture du volume de l'acide carbonique obtenu.

— Pouvoir optique et pouvoir réducteur de la chair des mouches. Note de M. Landolph.

— Action des rayons X sur l'évaporation cutanée. Note de M. Lecercle.

— Sur la fièvre jaune. Note de M. Domingos-Freire.

— Observations sur la circulation des Amphicténiens (Annélides polychètes sédentaires). Note de M. Fauvel.

— Sur la différenciation et le développement des éléments libériens. Note de M. Léger.

— Sur la découverte d'un Ptéropidé miocène à la Grive Saint-Alban. Note de M. Cl. Gaillard.

— Sur l'aven *Armand* (Lozère) profondeur 207 mètres. Note de MM. Martel et Viré.

Cet *aven*, qui se trouve dans la Causse Méjean à 2 k. 500 au sud de la Parade, a une profondeur totale de 207 mètres et même de 214 mètres ; il est donc le plus creux de France, concurremment avec celui de Rabanel (212 mètres) près Ganges (Hérault). On pénètre dans cet *aven* par une sorte de cheminée de 75 mètres de hauteur, ayant 3 mètres à 5 mètres de diamètre dans les 40 premiers mètres et formant par les 35 derniers la hauteur d'une grotte en pente de 100 mètres de long sur 50 de large. Elle est garnie de stalagmites atteignant jusqu'à 30 mètres de haut et constituant une magnifique forêt vierge. Le fond de cette grotte se termine par un puits de 87 mètres de profondeur allant certainement à une autre grotte, mais bouché par un talus de pierre. Ce puits a 5 ou 6 mètres de diamètre.

— M. Mirinny adresse une note relative à la résolution de l'équation générale du cinquième degré.

— M. Beussier adresse une note relative à une machine dont il est l'inventeur.

Séance du 2 novembre. — M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente le tome Ier des Œuvres mathématiques de Laguerre.

— L'actinométrie et les ballons. Note de M. VIOLLE.

— Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum. Note de MM. MOISSAN et WILLIAMS.

Les trois métaux alcalino-terreux fournissent avec le bore des composés de formule BO^6R. Ces composés ont été préparés au four électrique en faisant réagir le borate du métal bien sec avec de l'aluminium en copeaux et du charbon de sucre. Ce sont des corps cristallins, indécomposables par l'eau, décomposables par les agents oxydants. Ils raient le rubis.

— MM. Sarrau et Cornu sont nommés membres de la Commission de perfectionnement de l'École Polytechnique pour l'année 1897-1898.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Le premier fascicule de la *Toxicologie africaine* de M. de Rochebrune ; 2° le tome IV de la *Flore de France* MM. ROUY et FOUCAULT.

— M. MILNE-EDWARDS expose le système suivi par M. Haviland-Field pour la rédaction d'une Bibliographie zoologique qui permet d'arriver à une précision de renseignements inconnue jusqu'ici.

— Occultation du groupe des Pléiades par la lune le 13 octobre 1897, à Lyon. Note de M. ANDRÉ.

— Nouvelle démonstration du théorème fondamental de la géométrie projective. Note de M. ZEUTHEN.

— Sur la détermination des intégrales d'une équation aux dérivées partielles par certaines conditions initiales. Note de M. GOURSAT.

— Sur le problème de M. Bonnet, par M. GUICHARD.

— Observation de la Comète Perrine (1896, nov. 2) faite à l'Observatoire de Rio-de-Janeiro. Note de M. CRULS.

— Compressibilité des gaz à diverses températures et au voisinage de la pression atmosphérique. Note de M. LEDUC.

— Sur les poids atomiques de l'argon et de l'hélium. Note de M. WILDE.

N'ayant pu, sous l'influence de décharges électriques silencieuses à une température de 76° C., transformer le spectre de l'azote dans celui de l'argon et réciproquement, l'auteur admet que tant que l'on n'aura pas obtenu la transformation réciproque de l'azote en argon, ce dernier corps doit être considéré comme un élément. Il le place entre le silicium et l'azote en raison de son inertie et de son poids atomique égal à $3H \times 7 = 21$. Quant à l'hélium, on n'est pas davantage fixé sur son identité.

D'après cette raison que les poids atomiques de gaz élémentaires à des températures ordinaires sont exprimés par les mêmes nombres que leurs poids spécifiques, le poids atomique de l'hélium sera 2, et l'élément est identique à la molécule typique $H \times 2$.

— Sur les acides stanniques. Note de M. ENGEL.

Les contradictions observées dans les recherches sur les acides stanniques tiennent à ce que l'acide stannique se transforme en acide métastannique ; la transformation à froid est limitée. Pour expliquer ce phénomène M. Engel admet qu'il se produirait au cours de la réaction une combinaison entre les deux composés, un stannate de métastannyle.

— Emploi de la fluorescéine pour la recherche de traces de brome dans un mélange salin. Note de M. BAUBIGNY.

Un papier imprégné de fluorescéine passe rapidement au rouge quand il est trempé dans un liquide ou une atmosphère contenant du brome, par suite de formation d'éosine.

Deux exemples suffiront pour montrer la sensibilité du procédé.

1° Dans 100 centimètres cubes d'eau contenant 16 gr. de $Cu SO^4 + 5H^2O$ et 0,7 gr. de MnO^4K (liqueur qui, ainsi que l'a déjà montré l'auteur, décompose complètement les bromures à 100°C.) on introduit 0,001 gr. de KBr et l'on chauffe au bain-marie. La température voulue étant atteinte, on fait passer lentement le courant d'air. Au bout de quelques minutes, la formation d'éosine sur le papier de fluorescéine, introduit dans le tube à dégagement, révèle la présence du brome.

2° Dans 15 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre saturée à froid (17°) on verse 5 grammes de NaCl pur et 0,6 gr. de MnO^4K. Avec un liquide aussi riche en chlorure, l'intervention de la chaleur, comme on le sait, donnerait lieu à un léger dégagement de chlore. Lorsque tout le sel marin est dissous, on fait donc barboter l'air sans chauffer, c'est-à-dire à la température ordinaire. Au bout de dix minutes, le papier de fluorescéine n'a pas changé de teinte. On arrête alors, on laisse tomber dans le mélange 0,001 gr. de KBr, on referme et on rétablit la circulation d'air. En quatre ou cinq minutes, le papier de fluorescéine témoin accuse encore, du fait des stries roses qu'il porte, l'existence du brome dans l'air qui sort du ballon.

La présence d'un iodure ne peut en rien fausser les résultats, si on le transforme d'abord en iodate en chauffant la dissolution avec un peu de permanganate. L'iodate formé, il ne peut plus, en quelques conditions que ce soit, se produire d'iode libre lorsqu'on ajoute le sel de cuivre.

— Sur l'identité cristallographique de l'asparagine dextrogyre et de l'asparagine lévogyre. Note de M. FREUNDLER.

— Étude de la transformation des matières sucrées en huile dans les olives. Note de M. GERBER.

Dans les olives l'huile prend naissance aux dépens de la mannite qui s'y trouve.

— La greffe mixte. Note de M. DANIEL.

— Sur l'évolution du Black-Rot. Note de M. PRUNET.

— Sur l'âge sénonien des grès à *Sabalites* andegavensis de l'Ouest de la France. Note de M. WELSCH

— Nouvelles recherches sur les Ostioles. Note de M. ANDEER.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procédé d'enlevage blanc et rouge de paranitraniline sur bleu indigo. (1)

Par **M. C. Kurz.**

I. — Note de M. C. Kurz.

On obtient une très belle couleur rouge vif solide, ainsi qu'un très bon blanc, en opérant de la manière suivante. Le tissu teint en indigo foncé est foulardé dans la solution suivante :

1 litre d'eau ;	60 gr. d'huile pour rouge ;
30 gr. de β-naphtol ;	2 gr. d'émétique ;
32 cc. soude caustique à 36°B. ;	300 gr. chromate neutre de potasse.

et séché à la hot-flue entre 60 et 70°. On imprime alors les deux couleurs suivantes :

Blanc.	*Rouge.*
1/2 litre d'épaississant d'amidon et adragante ;	1/2 litre d'épaississant amidon et adragante ;
250 gr. d'acétate de plomb.	200 gr. d'acétate de plomb ;
	1/2 litre de solution diazoïque de paranitraniline.

Solution diazoïque.

26 gr. paranitraniline ;	14 gr. de nitrite de soude ;
70 cc. d'acide chlorhydrique 22° ;	60 gr. acétate de soude.

Amener le volume à 1/2 litre. Après impression et séchage, on donne un passage au large à froid, d'une durée de une à deux minutes, en ammoniaque à 40 centimètres cubes par litre.

On rince, essore ou exprime, et passe au large une à deux minntes à 60°C. dans la solution ci-après :

1 litre d'eau ;
40 gr. d'acide chlorhydrique 22° ;
40 gr. d'acide oxalique.

On lave convenablement et on sèche.

On peut également opérer à la continue à l'aide d'une cuve à roulettes à trois compartiments, dont le deuxième et le troisième sont séparés par deux rouleaux exprimeurs. Le premier compartiment renferme la solution ammoniacale, le deuxième de l'eau courante, et le troisième la solution des deux acides.

Pour les teintes d'indigo moyen et clair, on coupe la couleur rouge avec le mélange suivant :

1/2 litre d'épaississant ;
1/2 litre de solution diazoïque.

On obtient par ce procédé, un très beau blanc et un très beau rouge. Le tissu préparé se conserve aussi bien que la préparation ordinaire de β-naphtol, c'est-à-dire du jour au lendemain.

Des essais sont continués pour l'obtention d'autres couleurs enlevages, ainsi que pour voir s'il y a moyen de ramener à de plus faibles proportions les différentes quantités des sels employés, chromate neutre et acétate de plomb.

II. — Rapport sur le travail de M. Kurz, Par M. H. Grosheintz.

J'ai répété textuellement le travail de l'auteur, ce qui m'a été facile, le mode opéeatoire étant très exactement décrit. Mes résultats concordent en tous points avec ceux obtenus par M. Kurz, qui me paraissent fort intéressants et présenter un caractère de nouveauté.

Dépierre décrit, dans son ouvrage, tome III, folio 426, un procédé d'enlevage au rouge de paranitraniline sur indigo clair, dû à M. Elbers. A cet effet, on prépare le tissu teint en indigo clair en β-naphtolate de soude et on imprime du rouge de paranitraniline diazoté, additionné de chromate neutre de potasse. On passe en cuve sulfurique oxalique, comme pour les couleurs se fixant à l'albumine, lave et sèche. M. Frey a soumis au Comité, dans sa séance du 10 mars, des échantillons très bien réussis d'une fabrication analogue qu'il pratique avec beaucoup de succès, depuis plusieurs années, chez M. Schlumberger, fils.

Un autre procédé, dû à M. Gallois (Dépierre, t. III, f° 429), consiste à imprimer sur bleu clair préparé en β-naphtolate de soude du rouge de paranitralinine diazoté, additionné de 350 grammes de prussiate rouge par kilo de rouge. On passe les pièces en soude caustique à 10°B., à 60°C., pendant 15 secondes, lave et sèche.

Mais, comme on le remarquera, tous ces procédés, sauf celui de M. Kurz, ne permettent l'obtention de blanc que sur bleu clair.

Le caractère neuf du procédé de M. Kurz, auquel je ne ferai le reproche que d'être très coûteux et délicat à cause de la sensibilité à la lumière de l'indigo chromaté, consiste justement dans l'obtention d'un blanc très acceptable sur bleu foncé.

Une précaution à prendre, et dont l'auteur ne parle pas, c'est d'employer des gravures fournissant beaucoup. Avec les gravures légères, je n'ai obtenu que de mauvais résultats.

(1) *Bulletin Société industrielle de Mulhouse* (juillet-août), p. 354.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1897) du tome XI (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

Brevets pris à Paris.

AOUT 1897. — 668e Livraison.

Grande industrie chimique.

Chimie analytique appliquée.

Académie des sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Corps gras. — Cires. — Résines.

Alcool. — Bière. — Fermentation.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Nécrologie.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

p. 138. — Préparation de l'α-nitroquinizarine, par Farbenfabriken, p. 138. — Couleurs disazoïques préparées au moyen de la diphényline, par Farbwerk Griesheim, p. 138. — Préparation d'un acide diméthyl-α-amidonaphtol-monosulfonique, par Kalle et Cie, p. 138. — Préparation d'aldéhyde m-nitro-o-paradiméthyl-amidobenzoïque, par Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, p. 138. — Préparation d'un dérivé soluble en jaune dans les alcalis au moyen de l'α_1-α_4 dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrick, p. 138. — Couleurs bleues thiaziniques teignant sur mordants, par Farbenfabriken, p. 139. — Préparation des acides sulfoniques de la péri-oxyphénanthronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 139. — Préparation d'acides sulfoniques des β-oxyphénanthronaphtalines, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 139. — Préparation de couleurs de la série des safranines, par Farbenfabriken, p. 139. — Préparation de couleurs pour laine, violettes et bleues, au moyen de l'acide β-dinaphtyl-m-phénylènediamine disulfonique et des dérivés thiosulfoconjugués, par Dahl et Cie, p. 139. — Couleurs azoïques solubles dérivées des β_1-trialcoylammonium-β_4-naphtols, par Rod. Geigy, p. 139. — Couleurs azoïques substantives contenant à côté du chromogène azoïque un groupe aldazine, par Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 139. — Nouvelle couleur obtenue au moyen de l'anhydride phtalique et de la dirésorcine, par Farbenfabriken, p. 140. — Préparation de couleurs substantives soufrées, par Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St-Denis, p. 140. — Couleurs du groupe du vert malachite dérivées de l'o-sulfobenzaldéhyde, par Rod. Geigy, p. 140. — Préparation de couleurs analogues aux rhodamines, au moyen de l'aldéhyde o-sulfobenzoïque, par Rod. Geigy, p. 140. — Préparation de couleurs rouges basiques du groupe des phénazines, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 140. — Préparation de couleurs amidoazoïques au moyen de l'acide β-amidonaphtoldisulfonique, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 140. — Préparation de l'acide β_1 naphtylamine $\beta_2\alpha_3\beta_4$ trisulfonique, par Farbenfabriken, p. 140. — Préparation d'un acide sulfonique de la naphtorésorcine, par Farbenfabriken, p. 141. — Préparation de m-naphtylènediamine ou d'acides sulfoniques dérivés et de triamidonaphtaline, par Kalle et Cie, p. 141. — Préparation de l'α_1-β_2 naphtylène-diamine α_3 β_4 disulfonique, par Kalle et Cie, p. 141. — Transformation des phénols, naphtols et dioxynaphtaline en produits nouveaux contenant au lieu du groupe OH le complexe atomique — OCH^2 = RR, par Farbenfabriken, p. 141. — Transformation des phénols, napthols et dionynaphtalines en produits nouveaux contenant au lieu du groupe OH le complexe atomique — OCH^2 Az RR, par Farbenfabriken, p. 141. — Préparation de bases diamido-oxydiphénylées, par Cassella et Cie, p. 141. — Préparation de l'acide α_1 α_8 diamido β_2 β_4 naphtodisulfonique, par Casella et Cie, p. 142. — Préparation d'une couleur bleue chlorée du groupe du triphénylméthane, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 142. — Couleurs trisazoïques de l'acide α_1 α_4 dioxynaphtaline sulfonique, par Farwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 142. — Préparation de couleurs polyazoïques au moyen de couleurs disazoïques primaires, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 142. — Préparation d'acides orthotoluiques substitués, par Kalle et Cie, p. 142. — Préparation d'acide phtalique et d'acides sulfophtaliques au moyen de la naphtaline ou de dérivés de la naphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 143. — Préparation de p-nitrophénol et d'acides nitrosulfoniques aromatiques, par Société Chimique des Usines du Rhône, p. 143. — Préparation d'un dérivé de l'acide α_1 α_2 dinitronaphtaline soluble en jaune dans les alcalis, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 143. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 143. — Préparation de leucodérivés des oxyanthraquinones, par Farbenfabriken, p. 143. — Couleurs bleues vertes, teignant sur mordants, de la série du triphénylméthane, par Farbenfabriken, p. 143. — Nouveaux colorants amidoazoïques obtenus au moyen de l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet allemand 53076, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 143. — Leucodérivés de couleurs azotées de la série anthracénique, par Farbenfabriken, p. 144. — Procédé pour introduire des restes d'amines dans les hydrures des oxyanthraquinones, par Farbenfabriken, p. 144. — Procédé pour introduire des restes d'amines oxyanthraquinones, par Farbenfabriken, p. 144. — Couleurs thiaziniques bleues teignant sur mordants, par Farbenfabriken, p. 144. — Couleurs substantives pour coton dérivées des acides β_1 α_4 amidonaphtol β_3 sulfoniques alcoylés, par Rod. Geigy, p. 144. — Couleurs azoïques teignant le coton en bain acide, neutre, ou alcalin, par Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, p. 144. — Préparation de couleurs du groupe du vert malachite au moyen de l'acide benzaldéhyde-2-5-disulfonique, par Rod. Geigy, p. 144. — Couleurs anthracéniques noires substantives, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 145. — Procédé pour transformer des couleurs et substances tannantes naturelles en nouvelles combinaisons au moyen des bisulfites alcalins, par Lepetit, Dollfus et Gantzer, p. 145. — Préparation d'acides rhodaminesulfoniques dérivés des acides alcool oxyphtaliques, par Paul Fritzch, p. 145. — Préparation de couleurs jaunes, par Wichelhaus, p. 145. — Préparation de couleurs noires substantives, par R. Vidal, p. 145. — Préparation des dérivés sulfitiques des couleurs soufrées applicables à l'impression, par Société anonyme des matières colorantes de St-Denis, p. 145. — Couleurs azoïques solubles à l'eau obtenues avec les safranines et le β-naphtol, par Dahl et Cie, p. 145. — Préparation de couleurs polyazoïques substantives, par Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 145. — Préparation de couleurs disazoïques primaires noires au moyen de l'acide α_1 α_4 (1 : 8) oxynaphtylaminemonosulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 146. — Préparation d'un colorant brun rouge au moyen de disulfure de diphénylène, par P. Genvresse, p. 146. — Préparation de couleurs du groupe du vert malachite au moyen de l'aldéhyde m-chloro-o-sulfobenzoïque, par Rod. Geigy, p. 146. — Couleurs polyazoïques directes dérivées de l'acide chromotropique par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 146. — Préparation de l'aldéhyde-m-nitro-p-diméthylamidobenzoïque, par Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, p. 146. — Procédé pour séparer la déhydro-p-toluidine de l'acide primulinesulfonique, par Kalle et Cie, p. 146. — Préparation d'un acide α-naptylaminedisulfonique au moyen de l'o-nitronaphtaline et d'un sulfite, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 146. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Farbwerke, p. 146. — Préparation d'acides diamidonaphtolsulfoniques, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 147. — Préparation de couleurs safraninazoïques solubles à l'eau, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 147. — Préparation de sels des tétrazodérivés des bases diphényliques avec les acides β-naphtoltrisulfoniques, par Farbenfabriken, p. 147. — Préparation de couleurs aziniques basiques solubles à l'eau, par Farbenfabriken, p. 147. — Préparation de couleurs oxaziniques vertes, teignant sur mordants, par Durand, Huguenin et Cie, p. 147. — Préparation d'acides m-diamido-naphtolsulfonipues, par Kalle et Cie, p. 147. — Préparatien de phénols aromatiques contenant le groupe — CH^2Az = RR fixé au noyau, par Farbenfabriken, p. 148. — Couleurs solides pour laine, par Kalle et Cie, p. 148. — Préparation de colorants polyazoïques, par Farbenfabriken, p. 148. — Couleurs diazoïques secondaires contenant le reste à l'acide α_1 β_2 naphtylènediamine β_3 sulfonique dans la position intermédiaire, par Kalle et Cie, p. 148. — Perfectionnement à la préparation de couleurs diazoïques secondaires teignant directement le coton, par Farbenfabriken, p. 148.

B. Brevets français. — Préparation d'acides amidonaphtol et dioxy-naphtalinesulfoniques et des

OCTOBRE 1897. — 670e Livraison

DÉCEMBRE 1897. — 672e Livraison.

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1897 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

(*) Les chiffres inscrits en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1897. — I. Janvier, livr. 661. — II. Février, livr. 662. — III. Mars, livr. 663. — IV. Avril, livr. 664. — V. Mai, livr. 665. — VI. Juin, livr. 666. — VII. Juillet, livr. 667. — VIII. Août, livr. 668. — IX. Septembre, livr. 669. — X. Octobre, livr. 670. — XI. Novembre, livr. 671. XII. Décembre, livr. 672.

D

E

F

G

H

I

J

L

M

N

O

P

T

U

V

W

Z

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

C

D

M

N

O

P

Q

R

S

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX AUTRES QUE LE FER. — ELECTRO-MÉTALLURGIE

Perfectionnement apporté aux traitements des minerais sulfurés complexes, par Ellershausen, à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258679. — 5 août 1896. — 25 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but le traitement des minerais de zinc plombifères et argentifères de Brokin-Hill (Australie) desquels on n'a pas pu jusqu'à présent séparer le zinc et le plomb, consistant à soumettre ces minerais à un grillage et à la lixiviation.

Description. — On soumet les minerais au grillage à la température du rouge sombre pendant une à deux heures en remuant. Une partie du sulfure est oxydée. On soumet à la lixiviation à l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique. Le zinc passe à l'état de sulfate. Le sulfure non oxydé est soumis à un nouveau grillage et à une nouvelle lixiviation. Trois traitements suffisent en général. La partie insoluble contient le plomb et l'argent que l'on sépare par les méthodes connues.

Perfectionnement dans le procédé de traitement des minerais sulfurés argentifères contenant de l'or et d'autres métaux, par Turner, chimiste à Adélaïde (Australie), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 258681. — 5 août 1896. — 25 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant plus spécialement pour objet le traitement du sulfure de zinc, de la galène contenant de l'or et d'autres métaux, et consistant à soumettre le minerai à l'action de l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré qui se dégage sert à précipiter certains métaux (or) et à décomposer le chlorure de sodium. Le sulfate formé est réduit ou décomposé pour obtenir de la soude caustique. Le produit de l'action de l'acide chlorhydrique est traité pour séparer les chlorures solubles que l'on décompose. Quant à ceux qui sont insolubles, on les traite par les procédés connus pour obtenir les métaux.

Description. — Le minerai réduit en poudre fine est placé dans un digesteur avec de l'acide chlorhydrique que l'on fait arriver sous forme de pluie par le haut. Le liquide est reçu dans un récipient (?) où il est chauffé à l'ébullition, puis il est enlevé et amené dans une cuve, laissant dans le récipient (?) la gangue et les parties non attaquées ainsi que le chlorure d'argent. La solution ainsi obtenue sert à un nouveau traitement jusqu'à saturation complète et neutralisation de l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est amené sur du minerai qui fixe l'acide chlorhydrique entraîné ; pour le débarrasser complètement de ce dernier, on le fait arriver sur de la blende antimoniée concassée. Enfin, il sert de combustible, et le gaz sulfureux et l'eau qui se dégagent sont envoyés sur du chlorure de sodium provenant de la précipitation du chlorure de plomb par le sulfate de soude. Il se produit de l'acide chlorhydrique. Mais, avant cette dernière opération, l'acide sulfureux et la vapeur d'eau passent sur les chlorures, la vapeur d'eau dissout ceux qui sont solubles et l'acide sulfureux décompose le chlorure d'or et précipite l'or.

On réalise cette série d'opérations en faisant bouillir le minerai avec de l'acide chlorhydrique; la liqueur avec la partie insoluble et la gangue sont amenées dans une cuve où ces dernières se déposent, puis on fait passer la solution dans une nouvelle cuve. La gangue et le résidu insoluble qui l'accompagnent sont traités par l'eau bouillante pour dissoudre le chlorure de plomb. Par refroidissement, le chlorure de plomb se dépose et on le décompose par le sulfate de sodium. On fait arriver alors la liqueur dans une troisième cuve où on l'agite avec des tiges de zinc pour précipiter le cuivre ; ensuite on la conduit dans une autre cuve où elle est oxydée et précipitée par la soude caustique pour éliminer les sesquioxydes de fer et de manganèse. Dans une dernière cuve enfin, on précipite le zinc à l'état d'oxyde ou de sulfure que l'on traite pour obtenir le zinc soit par électrolyse ou autrement. La liqueur provenant de ce dernier traitement est soumise à l'action de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau, le chlorure de sodium est décomposé en donnant de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium. On peut obtenir l'argent en soumettant le chlorure aux procédés connus.

Procédé perfectionné de traitement des solutions contenant du zinc pour en retirer ce métal à état d'oxyde, par The sulphide corporation (Aschcrofts process), rep. par Chassevent. — (Br. 258889. — 13 août 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de l'oxyde de zinc des solutions de minerais qui contiennent ce métal, d'une manière plus complète et plus économique qu'actuellement, consistant à transformer le sel de zinc en sel basique plus facilement décomposable et insoluble.

Description. — Pour cela on traite le minerai de zinc par l'acide sulfurique pour le dissoudre, puis on chauffe à 80° 100° C., de manière à concentrer les liqueurs au point qu'elle contienne 200 grammes de sel par litre. On ajoute de l'oxyde de zinc à la solution chaude de façon qu'il y ait 2 grammes d'oxyde de zinc par chaque gramme de sel en solution. On malaxe bien ; le mélange devient pâteux. On chauffe au rouge vif pour décomposer le sel, ou bien on chauffe à une température plus basse en additionnant de charbon de bois en poudre dans la proportion de 1/20 du poids de zinc et l'on porte à une température inférieure à celle de la fusion du métal.

Perfectionnements dans la fabrication d'alliages métalliques, par Parnacott, à Putney, comté de Sussex (Angleterre). — (Br. 259007. — 19 août 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un alliage de cuivre, cobalt, fer et magnésium.

Description. — On prend :

Cuivre	44	Nickel	20
Spiantre (1) (mot illisible)?	25	Fer	7
Cobalt	3	Magnésium	1

Perfectionnement apporté aux procédés et appareils pour la désoxydation électrique des métaux, par SLAVIANOFF, rep. par DENIS. — (Br. 259475 — 5 septembre 1896. — 22 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé et appareil destinés à produire le refroidissement progressif des métaux coulés de manière à permettre aux gaz de s'échapper sans produire de soufflures.

Description. — Ce procédé consiste à mettre le métal coulé en contact avec le pôle positif d'une source électrique tandis que le pôle négatif est constitué par un charbon que l'on peut faire circuler le long du métal à une distance variable pour maintenir le métal dans un état de refroidissement progressif.

Perfectionnement apporté au traitement des minerais sulfurés complexes, par ELLERSHAUSEN, à Londres, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 259425. — 3 septembre 1896. — 21 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de séparer simultanément le zinc à l'état d'oxyde de zinc et d'obtenir le plomb et les métaux précieux contenus dans les minerais sulfurés complexes et consistant à chauffer rapidement le minerai broyé auquel un fondant a été ajouté en quantité suffisante pour prévenir l'oxydation, puis à porter au rouge dans un four à reverbère et ajouter au mélange maintenu chaud du fer métallique en fusion en quantité suffisante pour obtenir la désulfuration du minerai. Pour les minerais très riches en gangue, il est bon de placer au préalable dans la poche du plomb fondu avant d'introduire le minerai de manière à empêcher l'adhérence du minerai au fond de la poche.

Procédé d'extraction des métaux, par SINDING-LARSEN, rep. par BRANDON. — (Br. 259847. — 17 septembre 1896. — 7 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction des métaux, principalement des minerais sulfurés et finement pulvérisés caractérisé : 1°) par l'action d'un halogène sous forme de gaz sur la matière brute ; 2°) par la condensation des produits halogénés en les volatilisant dans des récipients chauffés à des températures convenables afin d'obtenir la séparation par condensation séparée de ces combinaisons ; 3°) par la récupération de l'halogène qui s'est dégagé dans l'électrolyse.

Si l'on veut procéder par voie humide, s'il s'agit par exemple, de pyrites de cuivre, on sépare le fer du cuivre dans la solution par précipitation du cuivre par le fer métallique. Le fer halogéné obtenu peut être récupéré par voie électrolytique.

Procédé relatif à des combinaisons métallurgiques dites « métaux Gaulois «, par MARCUS, chimiste à Lyon, Cours du Midi, 29. — (Br. 259886. — 23 septembre 1896. — 8 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre du fer quelconque bien nettoyé dans une solution concentrée d'urée. On introduit du carbonate d'ammoniaque, on ferme hermétiquement le récipient et on laisse la réaction se produire. Après vingt-quatre à trente-six heures ou retire le fer, on le chauffe au rouge blanc dans un creuset. Arrivé à ce point on ajoute du cuivre, de l'étain on de l'aluminium.

Extraction de l'or par les manganates et permanganates, par ETARD, à Paris. — (Br. 260425. — 14 octobre 1896. — 25 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Extraction de l'or par les manganates et permanganates consistant à dissoudre l'or dans l'acide chlorhydrique à 2 ou 5 °/₀ contenant 306/10 000 de permanganate (2).

Description. — On lixivie les sables ou quartz aurifères avec une solution contenant un minimum de :

Permanganate de potasse	340 gr.
Acide chlorhydrique	20 kil.

par tonne de matière à traiter. Puis on précipite l'or par des débris de bois ou de plantes vertes, des sciures, copeaux, etc.

Cert. d'add. du 4 novembre 1896. — 15 février 1897. — On peut remplacer les manganates et permanganates par les chlorates, perchlorates, acide chlorique, etc. (L'auteur aurait pu ajouter : l'oxyde de manganèse, les hypochlorites et même tous les peroxydes qui, avec HCl, dégagent du chlore).

Traitement des minerais d'or, argent, platine, fer et cuivre, par voie humide par DODÉ, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 260751. — 26 octobre 1896. — 2 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais par l'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice, puis par l'acide nitrique le résidu restant, enfin à précipiter la solution par le chlorure de sodium qui précipite l'argent. Ensuite on traite par l'ammoniaque qui précipite le fer taudis que le cuivre reste en solution. Le résidu non attaqué par l'acide nitrique est traité par l'eau régale contenant 2/3 d'acide chlorhydrique et 1/3 d'acide nitrique. La dissolution opérée, on traite par l'éther qui dissout le chlorure d'or et laisse celui de platine. S'il n'y a pas de platine, on peut traiter par voie sèche pour obtenir l'or.

Nouveau procédé à l'effet de revêtir l'aluminium de couches adhérentes d'autres métaux tels que cuivre, argent, or, platine, étain, ainsi que de bronzer et polychromiser l'aluminium, par WEIL et BRUCKNER, rep. par THIRION. — (Br. 261159. — 10 novembre 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir l'aluminium d'une couche métallique par voie électrolytique.

---

(1) Ce mot est illisible sur le brevet.
(2) Cette action dissolvante est due au chlore naissant qui se forme.

Description : *Exemple.* — On fait un bain de cuivre avec :

Nitrate de cuivre	250 gr.
Eau	1000 gr.
Acide nitrique	Petite quantité

On trempe dans ce bain l'aluminium bien décapé, et l'on fait passer un courant électrique. L'objet est placé au pôle négatif (pôle zinc) et les anodes de cuivre au pôle positif (charbon). On peut dorer et argenter après cuivrage.

Procédé et appareil pour extraire les métaux précieux des schlamms ou fines poussières ou autres matières finement divisées qui les contiennent, par WHITE et SIMPSON. — (Br. 261429. — 20 novembre 1896. — 25 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire l'agitation nécessaire de fines poussières ou schlamms par passage d'un corps gazeux à travers les bacs respectifs où sont placées les fines poussières avec les solutions dissolvantes contenant le cyanure. — Appareils à cet effet.

Procédé nouveau pour l'obtention de l'aluminium et de ses alliages, par CLAUDE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 261463. — 20 novembre 1896. — 25 février 1897.)

Objet du brevet. — Partant de ce fait que, dans les procédés d'extraction électrolytique de l'aluminium, ce n'est pas l'énergie électrique mais l'énergie calorifique qui agit, (ce qui le prouve c'est que l'on emploie souvent l'arc produit par le courant alternatif, lequel est incapable d'un effet électrolytique et susceptible d'effets calorifiques), l'inventeur propose d'arriver à augmenter l'intensité calorifique des fours de manière à pouvoir arriver à réduire l'alumine. Pour cela il suffit d'enrichir d'oxygène l'air qui alimente le foyer contenant le mélange propre à la préparation de l'aluminium, c'est-à-dire le charbon et l'alumine.

Nouvel alliage métallique et procédé pour le préparer, par FULLERTON et BASSET, King Church, rep. par NAUHARDT. — (Br. 261671. — 28 novembre 1896. — 6 mars 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un alliage de plomb, cuivre, bismuth et antimoine pour joints et autres objets pour conduites d'eau et de gaz.

Description. — On prend :

Plomb	91 %	Cuivre	1 %
Bismuth	1 %	Antimoine	7 %

Fondre une petite quantité de plomb, y ajouter le cuivre réduit en limaille après chauffage jusqu'à fusion du cuivre. On fond à part l'antimoine, on y ajoute le mélange puis le restant de plomb et finalement le bismuth.

Nouvel alliage d'aluminium et ses applications, par SECRÉTAN. — (Br. 261777. — 1er décembre 1896. — 8 mars 1897.)

Objet du brevet. — Fabrication d'un nouvel alliage d'aluminium, phosphore, nickel et cuivre.

Description. — On prend :

Aluminium	4 à 5 parties	Phosphore	0,0005 maximum
Nickel	0,01	Cuivre	95 parties

On introduit le phosphore sous forme de phosphure de cuivre ou d'aluminium.

Ou bien :

Cuivre	95 parties	Aluminium	4,75
Nickel	0,25	Phosphore	0,00045

Avec ce dernier on augmente la résistance, on diminue l'allongement et augmente l'élasticité.

Procédé de fonte et de moulage permettant de diminuer la densité des pièces de fonte, par COTHIAS, rep. par BERT. — (Br. 262338. — 19 décembre 1896. — 29 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à verser pendant le moulage quelques gouttes d'un liquide approprié (obonaphté).

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Nouvel explosif, par ACTIEN GESELLSCHAFT DYNAMIT NOBEL, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 258795. — 11 août 1896. — 28 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un explosif consistant à mélanger de nitrate d'ammoniaque avec du permanganate de potassium auxquels on ajoute 1 à 3 % de nitroglycérine.

Nouvelle poudre à canon sans fumée, par ALSEY et WILLIAM CHANCEY SAVAGE, rep. par BRANDON. — (Br. 260237. — 6 octobre 1896. — 20 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une nouvelle poudre à canon sans fumée composée essentiellement de picrate d'ammoniaque additionné de divers agents oxydants ou azotés.

Description. — 1°) On obtient pour canons lisses la poudre suivante :

Picrate d'ammoniaque	68 %
Bichromate de potasse	25 %
Permanganate de potasse ou de soude ou titanate de potasse	7 %

2°) Autre poudre sans indication d'emploi.

Nitrate de strontiane	23 %	Picrate d'ammoniaque	50 %
Bichromate de potasse	20 %	Permanganate ou titanate de potasse	7 %

Dissoudre séparément le permanganate et le bichromate dans l'eau bouillante, pulvériser finement le picrate et le nitrate. On mélange à froid le picrate et le bichromate, puis on ajoute le permanganate, enfin on ajoute le nitrate de strontiane. On sèche à basse température.

Perfectionnement apporté aux explosifs, par Grœves et Hann, à Aberman, pays de Galles (Angleterre), rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 251087. — 7 novembre 1896. — 12 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un explosif de sûreté consistant à additionner l'explosif d'un oxalate, ou d'un borate ou d'acide borique. L'oxalate le mieux approprié est l'oxalate d'ammoniaque.

Description : Exemple. — Dynamite ordinaire. On prend :

Dynamite	57 %
Oxalate d'ammoniaque	25 %
Farine fossile	18 %.

Avec la *carbonite.* — On mélange :

Carbonite ordinaire	92,3 %
Oxalate pulvérisé finement	7,5 %.

Gélatine explosive. — On ajoute 25 à 30 % d'oxalate.

On peut remplacer l'oxalate par 25 % de borate ou d'acide borique ou 5 % d'un de ces sels et 20 % d'oxalate. On ajoute si l'on veut 15 % des sels mentionnés ci-dessus à la poudre à canon.

Procédé pour donner aux poudres de tir un effet progressif, par Nobel, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258789. — 8 août 1896. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de donner un effet progressif aux poudres de tir en constituant par superposition des couches de composition différente dont la vitesse de combustion est relativement lente dans la couche extérieure et s'accroît ensuite.

Description : Exemple. — Les essais d'une telle poudre ont été faits avec de la ballistite formée dans sa couche intérieure de :

Nitroglycérine	60 %
Coton nitré	40 %.

et dans les couches extérieures de :

Nitroglycérine	37,5 %
Coton poudre	50 %
Succinate d'amyle	11,5 %.

On peut remplacer le succinate d'amyle par le phtalato de méthyle d'éthyle, d'amyle, par un éther citrique, tartrite ou autre, de l'huile de ricin, de l'oxalate d'ammoniaque.

VERRERIE. — CÉRAMIQUE

Procédé d'obtention de lustres métalliques durables sur le verre, la porcelaine et autres corps analogues, par Dr Alefeld, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 259442. — 3 septembre 1896. — 21 décembre 1896.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à ajouter aux lustres, avant leur application, un corps capable de faire passer, même à basse température, les oxydes métalliques à l'état de phosphates, stannates, molybdates, etc.

Description. — On mélange dans la proportion de 1 à 5 avec de l'essence de lavande des chlorures de phosphore, et on ajoute le produit de la réaction aux lustres d'oxydes métalliques du commerce dans la proportion de 1 à 5.

Procédé d'émaillage des ciments de laitier ou autres, par Brouard, céramiste à Paris, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 261152. — 10 novembre 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer sur le ciment un premier enduit ou englobe, et sur cet englobe un émail transparent ordinaire.

Description. — L'englobe est composé de :

Silice	67 parties	Argile	25 parties
Kaolin	10 —	Feldspath	13 —
Carbonate de chaux	10 —	Borate de soude	20 —
Carbonate de soude	10 —	Acide arsénieux	3 —
Acide stannique	25 —	Oxyde de zinc	5 —
Minium	55 —	Acide borique	10 —
Potasse caustique	4 —		

En supprimant l'étain, l'acide arsénieux, l'argile et le kaolin, on a un émail transparent que l'on pose sur le précédent.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de préparation d'un papier à l'albumine à reproduction rapide, par Gœdicke à Berlin. — (Br. 258858. — 12 août 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet.— Procédé caractérisé par l'addition au papier, pendant le traitement à l'albumine en plus du chlorure, d'un bromure et d'un sel neutre à acide organique ou inorganique.

Description. — Un blanc d'œuf battu est traité par 2 à 4 % d'un chlorure soluble, par exemple, le chlorure d'ammonium.

On ajoute un sel oxacide neutre dont l'acide forme avec l'argent un sel insoluble ou difficilement soluble, soit un citrate en quantité telle que, pendant la sensibilisation, 4/5 d'argent se sépare sous forme de sel haloïde et 1/5 comme sel oxacidé. En outre, pour 26 équivalents de chlorure, on ajoute au plus 1 équivalent de bromure.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

Table Générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1897

A

B

C

F

G

T

U

V

X

Z

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS DE BREVETS (*)

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

G

H

O

P

Q

R

S

TABLE DES RUBRIQUES SOUS LESQUELLES SONT CLASSÉS LES BREVETS

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

PENDANT

L'ANNÉE 1897

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. THABUIS.

PRODUITS CHIMIQUES — ELECTROCHIMIE

Perfectionnement dans la production du carbonate basique de plomb, par HAMILTON, rep. par LOMBARD-BONNEVILLE. (Br. 255331. — 4 avril 1896. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de production de carbonate basique de plomb consistant à dissoudre de l'oxyde de plomb dans l'acétate d'ammoniaque, puis à décomposer le sel double ainsi formé par un courant d'acide carbonique.

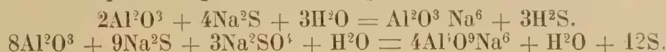
Description. Exemple. — On prépare une solution à 5 % d'acétate d'ammoniaque (4060 litres) on ajoute 1778 à 2032 kilos d'oxyde de plomb que l'on additionne peu à peu en chauffant à 80° C. Après complète dissolution, on obtient une liqueur marquant 14 à 16 Twaddle, on le filtre et on la carbonate par un courant d'acide carbonique. La liqueur après carbonatation marque 4° à 5° Twaddle. On passe au filtre-presse le précipité, et on remet la solution à digérer avec de l'oxyde de plomb. Quant au blanc de plomb ainsi obtenu on le sèche à 100° C. dans une chambre à air chaud.

Procédé de traitement des phosphates d'alumine, naturels ou artificiels, par BOBLIQUE. (Br. 255384. — 7 avril 1896, 18 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les phosphates naturels ou artificiels à froid ou à chaud surtout par une solution de soude caustique de manière à obtenir un phosphate tribasique (?) de sodium et de l'aluminate de soude. Par refroidissement le phosphate de sodium cristallise après évaporation de la liqueur.

Traitement nouveau ou perfectionné de minerais alumineux applicable également aux matières siliceuses, par la COMPAGNIE GÉNÉRALE L'ALUMINE, exploitation des brevets Raynaud. (Br. 255451. — 10 avril 1896. — 20 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'aluminate alcalin et autre, avec production simultanée de soufre ou d'hydrogène sulfuré, consistant à chauffer en présence de vapeur d'eau un mélange de minerai alumineux et d'un sulfure ou sulfate quelconque susceptible de se combiner à l'aluminium et cela à une température relativement basse. Il se forme dans cette opération du sulfure d'aluminium par sulfuration du sulfate d'alumine ou de l'alumine par H^2S. et enfin production simultanée d'aluminium et d'acide sulfureux par désulfuration du sulfure d'aluminium au rouge au moyen du sulfate ou du sulfure de plomb. Voici les équations qui rendent compte de la série de réactions.



$$2Al^2O^3 + 4Na^2S + 3H^2O = Al^2O^3\,Na^6 + 3H^2S.$$
$$8Al^2O^3 + 9Na^2S + 3Na^2SO^4 + H^2O = 4Al^4O^9Na^6 + H^2O + 12S.$$

Description. — On mélange 900 kilos de sulfate de sodium, 20 parties de charbon, 640 parties d'alumine. On transforme en briquettes que l'on sèche rapidement au rouge vif ; puis, on les chauffe dans des cylindres au rouge vif en présence de vapeur d'eau. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'oxyde de carbone, on lessive ensuite et l'on obtient un aluminate alcalin. On précipite l'alumine par l'acide carbonique.

Pour obtenir l'aluminium, on fait des briquettes avec l'alumine et du coke broyé et l'on chauffe au rouge clair, en faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré. Dans cette opération on peut ajouter 3 à 4 % d'alcali ou d'oxyde alcalino terreux pour faciliter la réaction. Enfin le sulfure d'aluminium ainsi obtenu est mélangé avec 5 % environ de sulfure de plomb et une quantité de sulfate de plomb égale à celle du soufre du sulfure d'aluminium.

On chauffe au rouge vif, il se dégage SO^2, il se produit du plomb qui réagit sur le sulfure d'aluminium et met l'aluminium en liberté et il se reforme du sulfure de plomb qui est oxydé par le sulfate qui régénère de nouveau du plomb qui réagit encore sur le sulfure d'aluminium non décomposé, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'aluminium.

Procédé de production de chlorure d'ammonium et de sulfate de potassium ou autre par la décomposition du chlorure au moyen du sulfate d'ammoniaque, par BOURGOIN, BESSON et FOURET à Poligny (Jura). (Br. 255489. — 16 Avril 1896. — 22 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer un chlorure alcalin, spécialement le chlorure de potassium par le sulfate d'ammoniaque dans le but d'obtenir économiquement du chlorure d'ammonium et du sulfate de potasse.

Description. — On chauffe ensemble.

Chlorure de potassium	1392,00 kilog.
Sulfate d'ammonium	1233,50 »

Il se produit une tonne de chlorure d'ammonium et 1626kg,02 de sulfate de potasse.

Procédé de préparation de la vanilline, par PREU, chimiste, rep. par SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES INVENTIONS MODERNES. (Br. 255496. — 13 avril 1896. — 22 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la réaction d'Etard consistant à faire réagir le chlorure de chromyle sur un phénol, et dans le cas particulier de la vanilline, l'isoeugénol éthérifié.

Description. — On dissout 1 mol. d'acétylisoeugénol ou eugénol dans cinq fois son poids de sulfure de carbone. On additionne de 2 mol. de chlorure de chromyle dissous dans cinq fois leur poids de sulfure de carbone. On chauffe à 40° C. On laisse reposer une nuit, puis on sèche au bain-marie à 50° C le précipité obtenu. On lave avec six à dix fois son volume d'eau. Il se produit une masse résineuse que l'on saponifie au moyen d'un alcali, pour en retirer la vanilline. On peut purifier la vanilline acétique d'abord obtenue au moyen du bisulfite et on saponifie ensuite.

Préparation des aldéhydes aromatiques, par Kestner et Cie Manufacturiers à Paris, rep. par Armengaud jeune. (Br. 255576. — 15 avril 1896. — 25 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques au moyen des éthers glyoxyliques consistant à traiter l'éther chloroxalique par les chlorures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium de manière à obtenir l'éther aromatique glyoxylique correspondant. On saponifie, puis on élimine l'acide carbonique au moyen d'une amine aromatique, il se produit une imide qui sous l'influence d'un acide minéral donne l'aldéhyde et le sel d'amine.

Description. Exemple. — On prend :

Anisol	10 kilog.
Sulfure de carbone	5 kilog.
Éther éthylchloroxalique	12 kilog. 5

On ajoute peu à peu 10 kilogrammes de chlorure d'aluminium. On isole le produit de la réaction, puis on saponifie par un excès de soude caustique, et on fait bouillir l'acide libre obtenu avec trois fois son poids d'aniline pendant deux heures. On chauffe dans le vide pour enlever l'aniline et éliminer l'acide carbonique du groupe carboxyle à mesure que la température s'élève, et enfin la phénylimide est traitée par dix fois son poids d'acide sulfurique à 20-25 %. Il se produit l'aldéhyde aromatique et du sulfate d'aniline. On isole l'aldéhyde par les moyens ordinaires.

Procédé de transformation d'extraits pour teinture et tannerie en nouveaux produits de plus grande valeur industrielle, par l'action de bisulfites, sulfites, hydrosulfites alcalins ou autres, par la Société Lepetit Dollfur et Gausser à Milan, rep. par Armengaud jeune. (Br. 255698. — 20 avril 1896. — 30 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'augmenter le pouvoir colorant des extraits de teinture et le pouvoir tannant des extraits tanniques en les soumettant à l'action des composés sulfitiques à une température élevée.

Description. Bois jaune. — 1° On chauffe en autoclave à une température de 110° à 115°.

Extrait de bois jaune à 28° B	300 kilog.
Bisulfite de soude à 35° B	100 »

On maintient le chauffage pendant 8 heures environ.

2° *Fustet et Quercitron.* — On chauffe dans les mêmes conditions à une température de 145° à 150°.

3° *Quebracho.* — On chauffe à la vapeur sous une pression de 1,5 atmosphère pendant huit à dix heures à une température 140° à 150°.

Extrait de quebracho à 25° B.	300 kilog.
Bisulfite à 35° B	80 »

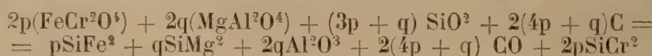
On peut remplacer le bisulfite par 130 kilogrammes d'hydrosulfite. Le bois de quebracho peut être traité directement après avoir été préparé pour en extraire le suc en lessivant avec :

Quebracho	100 kilog.
Bisulfite dissout dans l'eau	10 à 15 kilog.

L'extrait obtenu se dissout très bien dans l'eau et tanne rapidement la peau.

Procédé industriel de fabrication d'un nouveau corps dur dénommé « *Silichromite*, » par Gin et Leleux, 28, rue de Saint-Pétersbourg, (Paris). (Br. 255711. — 21 avril 1896. — 30 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre du fer chromé avec de l'aluminate de magnésium, de la silice et du charbon.



$$2p(FeCr^2O^4) + 2q(MgAl^2O^4) + (3p + q)\ SiO^2 + 2(4p + q)C =$$
$$= pSiFe^2 + qSiMg^2 + 2qAl^2O^3 + 2(4p + q)\ CO + 2pSiCr^2$$

Description. — Avec le fer chromé du commerce a 50 ou 54 % de chrome on prend.

Minerai chromé	300 parties
Silice	100 »
Charbon	120 »

Le fer chromé pouvant être considéré comme un mélange de chromite de fer et d'aluminate de magnésie fournit lui-même la magnésie et l'alumine nécessaires à l'opération. On fond ensemble. On peut remplacer le fer chromé par la pyrolusite, la braunite, la haussmannite pour obtenir le silimanganite. Le silichromite raye le corindon.

Procédé nouveau pour transformer les oxydes en sulfure, par Blakmore, rep. par Gudman. (Br. 255825. — 24 avril 1896. — 3 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation en sulfures de composés peu fusibles ou infusibles consistant à exposer ces composés pendant qu'ils se trouvent liquéfiés ou suspendus dans un bain fondu de sels ou de combinaisons de sels à l'action du bisulfure de carbone.

Description. — Soit, par exemple la préparation du sulfure d'aluminium. On emploie par parties

égales de fluorure et de sulfures de potassium et de sodium et, après avoir placé le mélange dans un vase clos revêtu de charbon, on chauffe jusqu'à ce que les matières soient fondues. On emploie un mélange de sels de potassium et de sodium pour obtenir un produit fusible à une température aussi basse que possible, ce qui permet de transformer l'oxyde sans aucun danger de décomposer le bisulfure de carbone avant qu'il ait réagi sur l'oxyde. Après fusion du bain de fluorures et sulfures alcalins, on introduit l'alumine et on en fait dissoudre jusqu'à saturation. On chauffe dix minutes de manière à uniformiser la température de la masse. On fait arriver graduellement la vapeur de sulfure de carbone que l'on dirige à travers le mélange. L'alumine dissoute se transforme en sulfure, tandis que celle qui est restée en suspension est sulfurée à la superficie. Le sulfure est de nouveau dissous et de nouvelles surfaces sont mises à nu et sulfurées. On arrête l'opération quand tout l'oxyde est sulfuré.

Pour obtenir le sulfure par voie électrolytique, on dissout l'alumine dans un bain formé de parties à peu près égales de potasse et de soude caustiques dans un vase fermé de manière à empêcher l'accès de l'air, puis, on fait arriver les vapeurs de sulfure de carbone ; il se forme un sulfure double qui est bien apte à la décomposition électrolytique. On peut appliquer les deux méthodes à la préparation du sulfure de magnésium et autres.

Perfectionnements dans les procédés et appareils de fabrication de la carbite, par Pictet, rep. par de Mestral. (Br. 255914. — 28 avril 1896. — 5 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du carbure de calcium par l'emploi du courant électrique seulement pour terminer la réaction chimique du carbone sur le calcium. Le four est divisé en plusieurs étages ou zones de température s'élevant progressivement au fur et à mesure de la puissance du combustible employé. On construit le four vertical ou très oblique de telle sorte que tous les matériaux introduits par le haut descendent naturellement vers le bas par l'action de la pesanteur. Le cubilot est entouré d'une enveloppe extérieure très semblable à celle des fourneaux employés pour la fonte de fer ; à l'intérieur se trouve une enveloppe en briques réfractaires de la meilleure qualité, ou de toute autre substance convenable. Le four est divisé en trois zones chauffées successivement par des sources de chaleur de plus en plus intenses.

Description. — Pour réaliser cette fabrication on introduit par la partie supérieure du four un mélange de coke et de chaux avec un excès de charbon ; une tuyère y apporte un fort courant d'air ; il y en a plusieurs placées sur la même circonférence et à la même hauteur. Le charbon brûle et chauffe la chaux à 2000°. Plus bas sont placés des chalumeaux à gaz oxhydrique ou au gaz à l'eau ou à air oxygéné ; dans cette partie du four la température atteint 2300° à 2400°, enfin à la partie inférieure se trouve placé l'arc électrique qui jaillit entre deux électrodes robustes de charbon et placées de telle sorte que l'arc jaillisse au centre du cubilot ; la température est de 3000° et la réaction s'opère. L'oxygène se dégage et va alimenter la combustion à la partie supérieure, et le charbon s'unit au calcium. Pour éviter que la haute température n'attaque le fourneau, on pratique dans le fond une ouverture étroite telle que ses bords remontent dans la direction de l'arc affectant ainsi une forme de cône de cratère. Grâce à cette disposition les parois du four sont protégées par une masse de carbure qui ne peut s'écouler et reste stagnante contre les bords.

Procédé de fabrication de la gélatine lui donnant l'apparence d'écaille, par Paschal, 89, rue de Belleville, (Paris). (Br. 255855. — 26 avril 1896. — 3 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de gélatine présentant l'apparence d'écaille consistant à dissoudre la gélatine au bain-marie dans de la glycérine, insolubiliser, puis à teindre au moyen de couleurs à la nuance du fond de l'écaille, puis passer à travers un tamis et couler sur un châssis garni de glaces.

Description. — Après les opérations ci-dessus indiquées, pour continuer l'imitation d'écaille et quand la gélatine est coulée sur la glace, on projette par places au moyen d'une brosse ou d'un vaporisateur une solution chaude de gélatine très fluide et très chargée en couleur brune foncée ; par un mouvement oscillatoire rapide on fait mélanger inégalement les deux tons de manière à obtenir le tacheté de l'écaille.

Perfectionnement dans la fabrication des allumettes, par Caucheteur, rep. par Josse. (Br. 255750. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes à base de phosphore rouge, de bioxyde plomb, de chlorate et de bichromate de potasse, le tout additionné d'un épaississant de gomme, de dextrine et de colle.

Description. — On prend :

Eau	250 parties.	Gomme adragante	3 »
Colle de nerfs (?)	45 »	Dextrine blondre neutre	20 »
Gomme sénégal	15 »	Gomme laque	20 »

On dissout (?) à 80° puis on laisse refroidir à 20° et on ajoute :

Goudron	12 parties.	Bioxyde de plomb	100 »
Chlorate de potasse	258 (?) »	Silice	25 »
Bichromate de potasse	10 »	Verre pilé ou emeri	30 »
Cire à cacheter	60 »	Soufre	40 »

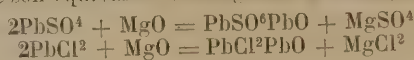
Ajouter à ce mélange la moitié (?) de 35 grammes de seigle préalablement bouilli dans un vase contenant 250 grammes d'eau à 60°.

Passer au moulin, et au restant de l'amidon à la farine de seigle, ajouter 45 grammes de phosphore rouge, réchauffer à 20°, agiter, puis ajouter la pâte passée au moulin, mélanger le tout et repasser au moulin.

Perfectionnement dans la production d'un substitut de la céruse et d'autres sels oxygénés de plomb, obtenu du sulfate et du chlorure de plomb, par Gasselin, chimiste à Philadelphie, rep. par Gudman. (Br. 255903. — 28 avril 1896. — 5 août 1896).

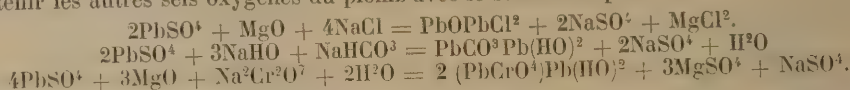
Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un oxychlorocarbonate de plomb et d'un oxysulfate de plomb PBOPbCl² et PBOPbSO⁴ consistant à traiter les chlorure ou sulfate de plomb par de l'oxyde anhydre ou de l'hydrate de magnésium pour obtenir les oxychlorure ou oxysulfate de plomb. Quant à la production d'oxychlorocarbonate de plomb, il suffit de prendre du sulfate de plomb, le traiter en présence d'un alcali par du chlorure de sodium et du carbonate de sodium.

Description. — Pour préparer l'oxychlorure ou l'oxysulfate de plomb, on mélange le sulfate ou le chlorure de plomb avec la moitié de son équivalent de magnésie et l'on ajoute peu à peu de l'eau.



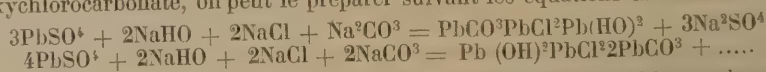
$$2PbSO^4 + MgO = PbSO^6PbO + MgSO^4$$
$$2PbCl^2 + MgO = PbCl^2PbO + MgCl^2$$

Pour obtenir les autres sels oxygénés du plomb avec le sulfate on prend :



$$2PbSO^4 + MgO + 4NaCl = PbOPbCl^2 + 2NaSO^4 + MgCl^2.$$
$$2PbSO^4 + 3NaHO + NaHCO^3 = PbCO^3Pb(HO)^2 + 2NaSO^4 + H^2O$$
$$4PbSO^4 + 3MgO + Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O = 2\,(PbCrO^4)Pb(HO)^2 + 3MgSO^4 + NaSO^4.$$

Quant à l'oxychlorocarbonate, on peut le préparer suivant les équations ci-dessous :



$$3PbSO^4 + 2NaHO + 2NaCl + Na^2CO^3 = PbCO^3PbCl^2Pb(HO)^2 + 3Na^2SO^4$$
$$4PbSO^4 + 2NaHO + 2NaCl + 2NaCO^3 = Pb\,(OH)^2PbCl^22PbCO^3 + \ldots$$

On peut préparer plus simplement l'oxychlorocarbonate en ajoutant à du chlorure de plomb une quantité de carbonate alcalin insuffisante pour décomposer tout le chlorure.

Procédé et appareil pour l'électrolyse des sels métalliques, par Arlt, rep. par Blétry. (Br. 255936. — 28 avril 1896. — 6 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de décomposition électrolytique des sels métalliques à l'état liquide ou à l'état de fusion, caractérisé par l'emploi d'appareils dont les électrodes positives ou négatives, ou toutes les deux consistent en du métal ou en un alliage métallique qui se meut à travers l'électrolyte sous une forme et dans une direction quelconques, sous forme de jets plus ou moins gros, ou bien sous forme de larges nappes, et qui est constamment renouvelé par les réservoirs, de façon qu'il reste constamment en communication avec la conduite du courant nécessaire et que, en outre, pendant son passage à travers l'électrolyte, il ne soit séparé de celui-ci par aucun intermédiaire en aucune manière, ni transporté sur aucune base, c'est-à-dire que pendant son déplacement à travers l'électrolyte il peut suivre librement les lois de la pesanteur par lesquelles sa voie lui est indiquée à travers l'électrolyte par rapport à l'impulsion initiale, tout en permettant d'utiliser dans la plus grande mesure possible la surface des électrodes (?)

Nouveau procédé pour séparer les composés qui se trouvent dans le nitrotoluol commercial, par The Clayton Anilin, C° Limited, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 255957. — 29 avril 1896. — 6 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour séparer les dérivés para et orthonitrés contenus dans le nitrotoluène commercial consistant à faire subir à ce produit une réduction partielle au moyen de sulfures, d'hydrosulfites (?) de métaux alcalins ou alcalino-ferreux, mais plus spécialement par les résidus de fabrication de la soude Leblanc dans le but d'obtenir l'orthonitroluène presque pur et le dérivé para à l'état de paratoluidine.

Description. Exemple : — 200 kilos de nitrotoluène commercial, 400 kilos de résidus de fabrication de la soude Leblanc et 400 litres d'eau sont chauffés douze heures environ dans une chaudière à agitateur. La toluidine et le nitrotoluène non attaqués sont entraînés par un courant de vapeur d'eau et séparés par un acide.

Appareil pour la production de l'ozone, ozonisation de l'air ou autre gaz (?) par Patin, rep. par Mosenthal. — (Br. 255981. — 30 avril 1896. — 7 août 1896.)

Objet du brevet. — Appareil consistant dans l'emploi de prismes mobiles ou de plaques mobiles percés de trous ou même de tuyères et notamment de tuyères circulaires disposées de telle sorte que l'air soit obligé d'entrer dans la chambre à effluve par jets distincts de manière à produire des zones d'air ou de gaz raréfié où les effluves se produisent, et à les guider dans leur direction pour faciliter la formation de l'ozone. Les prismes ou plaques forment pôles soit ensemble, soit séparément, de manière à augmenter ou diminuer la résistance interpolaire.

Perfectionnement aux procédés de fabrication du musc artificiel, par Gretsch et Mayer, à New-York, rep. par Matray. — (Br. 256096. — 5 mai 1896. — 11 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter d'une façon spéciale les hydrocarbures de la série aliphatique avec de l'acide sulfurique ou nitrique en saturant de l'acide sulfurique à la température de la glace avec les parties solubles du naphte contenant surtout de l'octane du nonane et du décane, et à traiter l'acide sulfurique saturé avec 1/4 de son volume d'acide nitrique à 20° B. On ajoute l'acide nitrique lentement en remuant.

Description. — Prendre une livre d'acide sulfurique (?), secouer fortement dans un tube avec son poids de naphte, laisser reposer, puis retirer l'acide que l'on emploie à une nouvelle opération jusqu'à ce que l'acide sulfurique devienne noir intense. La solution ainsi obtenue est traitée par l'acide nitrique, puis on chauffe lentement le produit vers 100-180°, et on verse ensuite dans au moins dix fois son

volume d'eau glacée. Le mélange est neutralisé, puis on ajoute avec un savon préparé avec de la résine en quantité à peu près égale à celle de l'acide sulfurique employé au début, ensuite on précipite la solution par un sel métallique tel que le sulfate d'albumine, de magnésie, de chaux ou de strontiane. On filtre, lave, et le produit a une odeur musquée.

Production des chlorates au moyen des cendres de varechs, par Stevens, rep. par Blouin. — (Br. 256151. — 6 mai 1896. — 13 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement de lessives provenant de la lixiviation des cendres de varechs et dans l'extraction, de ces lessives, des chlorates de potassium et de sodium, et permettant aussi de retirer l'iode lorsque cela est avantageux, le brome et autres éléments.

Description. — Il suffit de concentrer à 1,3 de densité les lessives, de manière à séparer d'abord le sulfate de potassium que l'on enlève, et les chlorures que l'on met à part. Quand la quantité de sels est suffisante, on retire le brome et l'iode des lessives privées de sulfates et de chlorures, par le procédé ordinaire. On neutralise par l'acide chlorydrique la lessive de chlorures, il se dégage de l'acide sulfureux, et il se précipite du soufre qu'on enlève par repos et filtration. Le bain est alors évaporé pour séparer le sulfate de potasse ; puis on le traite par électrolyse pour transformer les chlorures en chlorates, les iodures en iodates, etc... On sépare les chlorates par refroidissement, puis quand la liqueur est assez riche en iodates, bromates, etc., on traite ces derniers pour en retirer le brome, l'iode, par les moyens connus.

Perfectionnement dans la préparation du sulfate de cuivre et dans l'extraction des métaux précieux du cuivre métallique et des composés cuivreux, par un système continu, par Hœge, repr. par Armengaud aîné. — (Br. 256136. — 6 mai 1896. — 13 août 1896.)

Objet du brevet. — Méthode de traitement continu du cuivre ou des composés cuivreux pour la production du sulfate de cuivre et la séparation continue des métaux précieux, consistant à soumettre la charge de matière cuivreuse à l'action simultanée d'un jet d'acide sulfurique et d'un courant de vapeur d'eau et d'air mélangés, ou d'air seulement. Ce jet et ce courant viennent de directions opposées, et le liquide ainsi obtenu donne par précipitation les métaux précieux, et par cristallisation le sulfate de cuivre.

Description. — La matière est placée dans des cuves carrées en plomb ou doublées de plomb ou autre métal convenable, et chauffées au moyen de serpentins à vapeur. Après le traitement indiqué ci-dessus, les cristaux bruts de sulfate de cuivre obtenus par une première cristallisation, sont redissous dans une cuve divisée en trois compartiments. Le premier de ces compartiments contient les cristaux bruts avec les eaux-mères des cuves de dernière cristallisation. Le mélange est chauffé au moyen d'un serpentin à vapeur dans chaque compartiment. Le second compartiment contient de la grenaille de cuivre pur oxydée pour éliminer l'acide sulfurique en excès, et aussi pour précipiter l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, etc... Le troisième ou dernier compartiment contient de la grenaille très fine, non calcinée, pour un dernier filtrage. Les cristaux sont séchés par un courant d'air obtenu par aspiration de l'air injecté dans les cuves à dissoudre.

Procédé nouveau et appareil pour fabriquer de l'oxyde de plomb à l'aide de plomb métallique, par Noad à East Ham, (Essex, Angleterre). — (Br. 256176. — 7 mai 1896. — 17 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le plomb fondu et contenu dans un vase fermé approprié à l'influence combinée d'air et d'eau amenés ou injectés pendant que la masse et la surface du métal sont maintenues en état d'agitation.

Description. — Consiste surtout dans celle de l'appareil employé pour la réalisation de ce procédé. L'appareil est constitué par un vase dans lequel le métal est fondu et qui est relié à l'aide d'une calotte avec une série de trémies, dans lesquelles l'oxyde de plomb se dépose, et avec un conducteur pour l'air et l'eau. Le vase à fondre le métal est en outre pourvu d'un agitateur, de manière à maintenir le métal dans un état continu de mouvement, et de dispositifs nécessaires pour diriger les jets d'air ou les filets d'eau sur le métal en fusion.

Procédé de fabrication des sulfochlorures du toluène, par Société Chimique des Usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, rep. par Rabilloud. — (Br. 256191. — 12 mai 1896. — 7 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sulfochlorures du toluène et principalement du dérivé ortho sans formation simultanée de quantités appréciables de dérivés sulfoniques, par l'action d'au moins quatre parties en poids d'acide chlorosulfurique sur une partie de toluène en agitant la masse et maintenant la température au-dessous de 15° C. versant ensuite le produit de la réaction sur la glace, et séparant par refroidissement. Les sulfochlorures ainsi obtenus sont le dérivé ortho qui est liquide et para qui est solide.

Description. Exemple : — 400 kilogrammes d'acide chlorosulfurique sont refroidis vers 0° et l'on fait arriver lentement 100 kilogrammes de toluène en remuant constamment la masse, de façon que la température ne dépasse pas 5° C. Quand le toluène est ajouté on agite encore pendant douze heures pour terminer la réaction, et l'on sépare après traitement, en versant sur la glace. En refroidissant à — 10° pendant douze heures, on obtient le dérivé para.

Fabrication des alcalis caustiques à l'aide des aluminates alcalins, par Peniakoff. — (Br. 256338. — 13 mai 1896. — 22 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par ce fait, que la majeure partie de l'alumine est séparée d'elle-même de la solution : c'est celle qui est restée en solution qui est précipitée par les alcalis terreux.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on travaille la solution claire d'aluminate dans des bacs munis d'agitateurs jusqu'à ce que la majeure partie, soit environ 80 % de l'alumine, soit précipitée. La liqueur claire qui en résulte est soutirée et traitée par les alcalis terreux en quantité équivalente à l'alcali restant.

Procédé de fabrication de l'aldéhyde cinnamique, par Boehringer et Loene, repr. par. Armengaud aîné. — (Br. 256415. — 18 mai 1896. — 25 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser l'aldéhyde benzoïque avec l'aldéhyde acétique en liqueur alcaline aussi concentrée que possible, et à une température aussi basse que possible, en présence ou non d'alcool comme agent de dissolution.

Description. — On mélange cinq parties d'aldéhyde benzoïque, quatre parties d'aldéhyde acétique, dix parties d'alcool, et on abaisse la température à 10° à l'aide d'un mélange réfrigérant, on ajoute à cette solution peu à peu en cinq ou dix minutes, en agitant, dix parties d'une solution de soude caustique à 25 ou 30 % préalablement refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant. Au bout de peu de temps, la solution devient limpide, on laisse le tout quinze à vingt minutes dans le mélange réfrigérant, puis, on étend d'eau, on recueille l'huile avec l'éther, on distille dans le vide. Le résidu de l'évaporation de l'éther est l'aldéhyde cinnamique qui distille sous onze millimètres de pression à 120-125° C.

Procédé d'alkylisation de 1 péhnyl. 2-3 diméthyl. 4 amido. 5 pyrazolone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 256434. — 18 mai 1896. — 26 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application de la méthode ordinaire d'alkylisation au phényldiméthylamidopyrazolone.

Description : Exemple. — Chauffer une heure à 90° vingt parties du produit à alkyler avec dix parties d'alcool méthylique, quatorze parties d'iodure de méthyle. Le produit ainsi obtenu fond à 108°. On peut remplacer l'iodure de méthyle par d'autres dérivés halogènés, ainsi par dix parties de bromure d'éthyle, ce qui donne un dérivé éthylé fusible à 95°.

Préparation de formaldéhyde chlorurée, par Société Chimique des Usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, rep. par Rabilloud. — (Br. 256480. — 19 mai 1896. — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'empêcher la formation de trioxyméthylène dans le chauffage de l'aldéhyde formique commercial à n'importe quel degré de concentration par addition d'un chlorure.

Description. — Il suffit de saturer par du chlorure de sodium, ou toute autre chlorure, ou tout corps neutre, la solution de formaldéhyde.

Procédé d'extraction de l'acide tartrique des lies de vin, par Rasch, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 256489. — 20 mai 1896. — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — Méthode de traitement des lies ayant pour but l'obtention directe de l'acide tartrique, en solution bien pure et apte à cristalliser, consistant à stériliser ces lies en les chauffant au-dessus de 100°, puis à neutraliser par la chaux avec addition simultanée d'un sel calcaire, à laver, et enfin à mettre en liberté l'acide tartrique au moyen de l'acide sulfurique, filtrer, évaporer, pour obtenir une solution susceptible de donner des cristaux.

Description. — On commence par sécher les lies de vin en les chauffant à la vapeur. L'alcool distille, puis les lies sont portées dans l'appareil à une température suffisante pour les désagréger, et tuer les germes qu'elles contiennent, ce que l'on obtient en trois heures de chauffe. On malaxe ensuite le résidu bien stérilisé avec de l'eau froide, on neutralise avec un lait de chaux ou de la craie, en ayant soin d'additionner de chlorure de calcium ou de sulfate de chaux en quantité calculée ; puis on décompose ainsi qu'il a été dit ci-dessus le tartrate calcaire par de l'acide sulfurique.

Procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaquo lourde et compacte, par Société Verein Chemischen Fabriken, à Mannheim (Allemagne). — (Br. 256512. — 21 mai 1896. — 28 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque lourde et compacte consistant à dissoudre la soude à l'ammoniaque dans une lessive de soude ou dans de l'eau et à l'en faire cristalliser, ou bien à la malaxer avec une lessive de soude, ou avec de l'eau, de façon à former une pâte et à rendre de nouveau anhydre par un chauffage la masse obtenue par l'un ou l'autre moyen. Ce procédé a pour but d'obtenir une soude à poids spécifique élevé, car la soude à l'ammoniaque a une densité de 0,85 tandis que celle de la soude Leblanc varie de 1,20 à 1,45.

Soufre en poudre pouvant se mélanger à l'eau, par Legatu, rue Bonnard, 5, Montpellier (Hérault). — (Br. 256540. — 22 mai 1896. — 29 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le soufre avec un corps organique adhérent à sa surface, et d'autre part mouillé par l'eau ou soluble dans l'eau.

Description. — On malaxe par exemple du soufre avec de l'aniline (?) ou autre corps (?)

Cathode pour électrolyse des corps produisant un dépôt solide sur l'électrode négative, par Société The Metallurgical C° Limitid, rep. par Thirion. — (Br. 256643. — 23 mai 1896. — 2 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de remédier à l'inconvénient que présente la trop forte adhérence du dépôt sur la cathode, en donnant à cette cathode une forme lui permettant de diminuer de volume. Cela s'obtient en formant une cathode en feuilles minces que l'on enroule sur elles-mêmes. Quand on veut enlever le dépôt, il suffit de dérouler la cathode en sens inverse de son enroulement.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé de préparation d'extraits de café, de succédanés du café et de thé, en forme solide, solubles sans résidu dans l'eau froide ou chaude, par le Dr A. J. Forster, à Plauen. — — (Br. allemand F. 7719. 14 roût 1894. — 13 juillet 1896,)

Objet. — Procédé pour obtenir des extraits solides de café pur ou mélangé de succédanés (chicorée) et de thé, avec ou sans addition de sucre, de lait ou d'autres supports analogues, consistant à préparer des infusions de ces substances alimentaires en opérant à l'abri de l'air, dans un vide relatif ou dans une atmosphère de gaz inerte, à une température inférieure à la température de coagulation (de d'albumine ?) c'est-à-dire au-dessous de 75° C ; les infusions obtenues sont concentrées à siccité dans le vide, à basse température.

Description. — On appliquera le procédé au café, par exemple, de la manière suivante : le café torréfié et finement moulu est extrait à l'eau chaude, à l'abri de l'air. Pour obtenir à une température relativement basse une infusion assez concentrée, on pratique cette extraction dans un appareil permettant le lavage méthodique du café.

On évapore à sec (?) avec ou sans addition de lait ou de sucre ou des deux substances dans un appareil à vide, à basse température.

Procédé de traitement des amandes amères pour les rendre utilisables dans la confiserie, la pâtisserie, la préparation de biscuits, etc., par le Dr A. Oetker, à Bielefeld. — (Br. allemand O. 2454. — 27 mars 1896. — 6 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour traiter des amandes amères et les rendre bonnes à la préparation de comestibles, consistant à abandonner à elles-mêmes les amandes écossées, émondées, échaudées, lavées et broyées, jusqu'à ce que le dédoublement de l'amygdaline soit complet ; la pâte est ensuite soumise à la torréfaction qui élimine les produits de dédoublement volatils.

Description. — Les amandes amères sont émondées et nettoyées suivant les procédés communément appliqués aux amandes douces. Après les avoir broyées, on les abandonne pendant six heures environ à une température de 20° C. ; la pâte offre alors une odeur très marquée d'essence d'amandes amères et d'acide prussique. On la porte dans un torréfacteur, sans addition de sucre ; au bout de dix minutes à un quart d'heure, l'odeur a entièrement disparu. On emploie cette masse pour la préparation de frangipane, nougats et autres sucreries ou pâtisseries. Le procédé est applicable aux amandes de noyaux de pêche ou autres semences analogues contenant de l'amygdaline.

Perfectionnement dans la fabrication de la bière, par Conrad Zimmer, à Breslau. — (Br. allemand Z 2110. — 9 décembre 1895. — 20 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de brassage consistant à traiter séparément les produits du maltage, son et farine de malt, pour obtenir un moût riche et un moût pauvre en diastase. A cet effet on empâte la farine avec l'extrait obtenu préalablement par coction du son. On obtient ainsi un premier moût très riche. Le résidu du brassage de la farine est réuni maintenant à la drèche du son et fournit par coction un nouveau moût faible qu'on réunit avec le premier.

Description. — Le malt est divisé par passage dans les concasseurs et bluteries en deux portions :

I Farine de malt.
II Son.

Dans un appareil spécial on échaude le produit II avec de l'eau à 45-54° Réaumur. L'extrait obtenu est pauvre en substance sèche, mais très riche en diastase. C'est avec lui qu'on empâte le produit I. Après coction, on fait couler directement le brassin clarifié par décantation dans la chaudière à houblonner.

Le résidu des précédentes opérations, un peu de farine non saccharifiée et drèche non totalement épuisée, est maintenant réuni et extrait à fond à une température de 58° Réaumur. Après clarification, on réunit ce second moût au précédent.

Procédé pour conserver la viande, par L. Revel et M. Campagne, à Paris. — Br. allemand R 9891. — 16 novembre 1895. — 7 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour conserver la viande consistant à plonger pendant peu de temps, 10 minutes environ, la viande fraîche dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium et à la sécher ensuite à l'air.

Description. — On dissout 5 grammes d'iode ou 20 grammes de teinture d'iode et 15 grammes d'iodure de potassium dans 1000 grammes d'eau. On fait baigner la viande à conserver durant 10 minutes dans cette liqueur et laisse sécher à l'air. La viande ainsi traitée se maintient fraîche pendant

4 ou 5 jours, après quoi elle se dessèche peu à peu sans se putréfier et se conserve inaltérée pendant un temps fort long.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIES.

Distillation de la graisse de laine pour en extraire des acides gras peu colorés, par Fr. Sahlfeld, à Hanovre. — (Br. allemand S 9268. — 26 février 1896. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir des acides gras peu colorés avec la graisse de laine, la graisse de foulon ou autres matières analogues, consistant à distiller celles-ci dans un alambic dont le col de cygne contient une tubulure par où l'on injecte de la vapeur d'eau fortement surchauffée, à 300° C. environ ; il se produit ainsi un entraînement des vapeurs lourdes, en même temps qu'une dépression, qui activent la distillation et conduisent à des acides distillés plus purs et moins colorés.

Crayons pour graissage des machines, par Trummler et Burkhard, à Francfort-sur-le-Mein. — (Br. allemand S 9436. — 4 mai 1896. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une masse solide, plastique, sèche, pour graissage de machines, consistant à calciner du graphite avec de l'huile d'os et à mélanger le produit obtenu avec de la stéarine, de la cérésine, de l'huile de vaseline ou autres lubrifiants analogues.

Description. — On empâte 500 grammes de graphite en poudre fine tamisée avec 50 grammes d'huile d'os ; on calcine dans un creuset fermé, puis, après refroidissement, on broie le graphite, dont le pouvoir absorbant a été exalté par ce traitement, et le malaxe à chaud avec un mélange de :

Stéarine	500 gr.	Cérésine	20 gr.
Cire d'abeilles	50 —	Huile de vaseline	20 —

On forme la masse encore chaude en baguettes de dimensions convenables pour l'emploi.

Procédé pour extraire les corps gras ou huiles des déchets, détritus, boues, etc., par la « Floating Metal Company Limited », à Londres. — Br. allemand F. 8723. — 5 décembre 1895. — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour récupérer les huiles ou graisses des boues, schlamms, etc., consistant à mettre ces déchets en suspension dans un liquide à poids spécifique plus élevé que celui de la graisse à extraire, dans de l'eau, par exemple, et à faire passer dans la masse un courant d'air ou de gaz qui,par agitation mécanique,provoque la séparation de l'huile avec les substances minérales.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ.

Procédé pour rendre le phosphore amorphe applicable à la place du phosphore blanc pour la fabrication des allumettes, par Max Bals, à Vienne. — (Br. allemand B 18722. — 17 février 1896. — 23 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre le phosphore rouge utilisable au lieu du phosphore blanc pour la préparation de compositions inflammables, consistant à délayer le phosphore amorphe dans du soufre fondu ou à le mélanger à de la fleur de soufre, et élever la température jusqu'à fusion de ce dernier, mais en réglant la chaleur de façon à ce qu'il n'y ait pas de combinaison entre le phosphore et le soufre.

Description. — Dans du soufre fondu au bain de vapeur, de sable, de glycérine, etc., on délaie le phosphore rouge dans la proportion de :

Phosphore amorphe	50 à 150 grammes.
Soufre	100 grammes.

Le produit peut être pulvérisé après refroidissement et servir à la préparation d'allumettes ordinaires à la façon du phosphore blanc.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE.

Préparation des peaux pour la tannerie, par A. K. J. Anderson et J. Makintosh, à Coloni-Victoria, près Melbourne (Australie). — (Br. allemand C 4591. — 2 janvier 1896. — 27 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour préparer les peaux pour la tannerie, consistant à les soumettre à l'action du gaz carbonique *sous pression.*

Description. — Les peaux fraîches ou gonflées dans l'eau sont nettoyées du côté chair, puis immergées pendant une demi-heure dans de l'eau à 27-30° C. On les suspend pendant quelques heures, puis les dispose dans un appareil clos où on les soumet à l'action de l'acide carbonique sous une pression de 6 atmosphères environ. Lorsqu'elles sont restées une heure environ dans l'appareil, on détend le gaz ; leur poil ou laine est alors suffisamment ébranlé pour s'enlever sans peine au couteau rond.

Voilà un nouveau procédé d'épilage qui, s'il réussit comme le fait entendre cette description, aurait un bien sérieux intérêt.

Procédé pour éliminer la chaux des peaux après leur traitement dans les pelains, par Adolphe Brogard, à Mœrchingen (Lorraine). — (Br. allemand B. 18264. — 28 octobre 1895. — 10 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour enlever la chaux des peaux sortant des fosses consistant, après

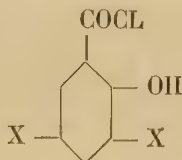
épilage et râclage, à plonger les peaux durant une à deux minutes dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, 1 à 2 % SO^4H^2.

Description. — Pour enlever les dernières portions de chaux des peaux pelanées, un procédé rapide, commode, très sûr et peu coûteux, consiste à les immerger pendant peu de temps dans un bain d'acide sulfurique étendu (3 litres SO^4H^2 dans 300 litres d'eau). Au sortir du bain acide, on travaille les peaux pendant quelque temps encore à grande eau (1).

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MEDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de chlorures des acides salicyliques substitués, par AKTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION. Berlin. — (Br. allemand A. 4460. — 27 août 1895. — 16 juillet 1896.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de chlorures d'acides salicyliques substitués du type :



par l'action du perchlorure de phosphore sur les acides correspondants.

2° Application spéciale du procédé du § 1 à la préparation des chlorures dérivés des acides :

Dichlor	salicylique	(1.2.3.5)	Chlornitro	salicylique	(1.2.5.3)
Dibrom	—	(1.2.3.5)	Bromonitro	—	(1.2.3.5)
Dinitro	—	(1.2.3.5)	Bromonitro	—	(1.2.5.3)
Chlornitro	—	(1.2.3.5)			

Description. — On mélange :

Acide dichlorsalicylique.	20 kil. 700
Pentachlorure de phosphore	30 kilos

La réaction qui se déclare d'elle-même est menée à fin par quelques heures de chauffage à douce température. Après avoir distillé l'oxychlorure de phosphore sous pression réduite, on fait cristalliser le produit dans l'éther de pétrole. Le chlorure



$$COCL — OH — C^6H^2CL^2 \ (1.2.3.5)$$

est en prismes blancs, fondant à 79° C. offrant les propriétés fonctionnelles des chlorures d'acide : transformation en éthers par réaction avec les alcools, en amides par l'action des amines primaires ou secondaires, en anhydrides par l'action des sels d'argent, etc.

Préparation d'acide éthylsulfurique au moyen des gaz contenant de l'éthylène, par le Dr FRITZSCHE, à Essen sur la Ruhr. — (Br. allemand F. 8912. — 6 mars 1896. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Les gaz débarrassés par les moyens connus de goudron, ammoniaque, benzène et hydrogène sulfuré sont lavés d'abord avec de l'acide sulfurique concentré et froid, ou bien avec de l'acide étendu de 20 % d'eau et chaud : ils passent ensuite dans de l'acide concentré ou dans un mélange d'acide concentré et d'acide éthylsulfurique chauffé entre 100 et 140° C.

Description. — Le passage sur de l'acide étendu et chaud a pour but d'absorber à la fois l'humidité et quelques impuretés échappées à l'épuration ordinaire du gaz, tels les homologues de l'éthylène. Le gaz, après avoir été réchauffé à 110-120° dans des chambres de réchauffage spéciales, circule à travers un épurateur où il rencontre des nappes d'acide sulfurique concentré, chauffé à température de 110-120°. Pour que l'absorption soit complète, il faut disposer plusieurs de ces appareils les uns à la suite des autres et alimenter continuellement l'acide frais le dernier élément de la batterie. A l'autre extrémité du vase, où pénètrent en premier lieu les gaz séchés, on extrait un acide riche en acide éthylsulfurique. On traite celui-ci par les procédés connus pour en extraire de l'alcool.

Purification de l'acide pyrocatéchinoxacétique, par le Dr G. TOBIAS, Berlin, — (Br. allemand T. 4500. — 27 avril 1895. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour purifier l'acide pyrocatéchinoxacétique, consistant à transformer cet acide en son anhydride interne



qui est relativement volatil et que l'on sépare, par distillation d'avec l'acide dioxacétique et les autres produits accessoires de la réaction. On régénère l'acide monoxacétique de son anhydride par hydrolise suivant un des procédés habituels.

---

(1) Cela paraît très simple. Il a cependant fallu que nous touchions au seuil du xxe siècle pour qu'un tanneur ait une idée pareille, si toutefois l'idée est neuve.

Description. — Soit l'acide pyrocatéchinoxacétique brut cristallin, tel qu'on l'obtient en le déplaçant par un acide minéral d'une solution concentrée d'un de ses sels. Cet acide, soumis à la distillation sèche, se transforme en anhydride interne volatil qui se condense en une huile se concrétant après quelque temps. Pour reformer l'acide pyrocatéchinemonoxacétique au moyen de cet anhydride, il suffit de faire bouillir celui-ci au réfrigérant à reflux, avec 5 à 10 parties d'eau jusqu'à ce que les vapeurs condensées dans le réfrigérant ne montrent plus de gouttelettes huileuses. L'acide pur cristallise par refroidissement.

Pour faciliter la distillation de l'anhydride, on peut envoyer dans la cornue un léger filet de vapeur d'eau surchauffée.

Préparation de nortropinone. Addition à la demande de brevet W. 11578, par le Dr R. Willstaetter, à Munich. — Br. allemand W. 11898. — 29 mai 1896. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Comme développement du procédé de notre demande de brevet W. 11578, procédé de préparation d'une nouvelle kétone du groupe de la tropine (nortropinone), consistant à oxyder (au lieu de la tropine, comme dans le brevet principal) un dérivé de la tropine : la tropigénine ou tropine *déméthylée*, par une quantité calculée d'acide chromique.

Description. — La tropigénine se dérive de la tropine par oxydation au moyen du permanganate de potasse. En traitant la liqueur éthérée par un courant de gaz carbonique, on obtient le carbonate correspondant. C'est avec ce produit que nous préparons la nortropinone. On chauffe à 55-65° C. une solution de :

Carbonate de tropigénine.	100 grammes.
Acide acétique cristallisable. . . .	2 kilogs.

et on y introduit peu à peu une solution oxydante de :

Acide chromique.	45 grammes.
Eau.	45 —
Acide acétique cristallisable. . . .	225 —

en remuant activement. Après un temps de repos, on verse dans un excès de soude caustique froide et extrait la nortropinone formée par 10 battages successifs avec 2 litres d'éther à chaque fois.

Le résidu de la distillation du solvant est redissout dans un peu d'éther, filtré et traité par le gaz carbonique qui détermine la séparation du carbonate de nortropinone cristallisé.

Préparation de vanilline au moyen de l'eugénol, par le Dr Gustav Pum, à Graz.— (Br. allemand P. 7697. — 11 septembre 1895. — 16 juillet 1896)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la vaniline par oxydation de l'eugénol pur ou naturel (essence de girofles) au moyen d'oxyde de mercure ou d'hydrate d'argent en solution alcaline.

Description. — On prépare une dissolution avec

Eugénol	86 parties
Soude caustique . . . . :	5,000 —

Dans cette liqueur chauffée à 99-100°, on introduit lentement et en remuant bien :

Oxyde jaune de mercure	1586 parties

On continue à remuer et à chauffer, en remplaçant l'eau évaporée jusqu'à ce que la coloration jaune, ait fait place à une teinte grise ou grise-verdâtre. L'opération dure généralement une vingtaine d'heures.

Après refroidissement, on décante la liqueur limpide, lave à quelques reprises le précipité, réunit toutes les liqueurs et les filtre. Le liquide filtré est additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide. Il faut environ :

Acide chlorhydrique de densité 1. 18. . . .	800 parties

On réchauffe lentement jusqu'à l'ébullition, filtre et laisse refroidir. La vanilline extraite au moyen de l'éther, du sulfure de carbone ou de tout autre solvant approprié, est isolée et purifiée par les voies et moyens connus.

Préparation de la substance active de la glande thyroïde. 3e addition au brevet 86072, par Farbenfabriken Bayer et Co, à Elberfeld. — (Br. allemand F, 8703. — 26 novembre 1895. — 20 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de la substance active de la thyroïde consistant à soumettre la glande à la digestion artificielle, à séparer le résidu qui contient la substance active et à traiter celui-ci suivant les indications de nos précédents brevets (nos 80072 et F, 8529).

Description. — Les glandes fraîches, nettoyées et dégraissées sont macérées pendant 24 heures à une température à 40-45° dans du suc gastrique artificiel (acide chlorhydrique à 1 1/2 — 2 %). Presque tout se dissout et le résidu assez faible que l'on sépare et lave avec un peu d'eau contient toute la substance active de la glande.

On l'extrait à l'alcool à 90 % chaud, évapore le solvant, traite le résidu par l'éther de pétrole pour éliminer les graisses, etc. Le produit obtenu est peu coloré et offre des caractères d'acide.

Même titre, mêmes auteurs, 4e addition au brevet 86072. — (Br. F, 8719. — 4 décembre 1895. — 20 juillet 1896).

Objet du brevet. — Perfectionnement aux procédés d'extraction de la substance active de la glande

thyroïde consistant à ne soumettre ce produit, préalablement fragmenté, à l'action des réactifs (acides étendus, alcalis, ou suc gastrique artificiel !) que jusqu'au moment où le résidu insoluble a acquis sa teneur maxima en iode.

Description. — On suit l'opération par des dosages (?) ; lorsque la proportion de cet élément cesse d'augmenter dans le résidu, on interrompt le traitement acide ou alcalin.

Même titre, mêmes auteurs, 5e addition au brevet 86072. — (Br. F. 8769. — 2 janvier 1896. — 20 juillet 1896).

Objet du brevet. — Modification aux procédés des brevets 86072 et aux additions F, 8603, 8703, 8719, consistant à ne pas traiter directement la thyroïde par un acide étendu ou une lessive alcaline, mais à en faire d'abord un extrait à l'eau chaude. C'est cet extrait qui contient la substance active qu'on traite par les réactifs sus indiqués.

Même titre, mêmes auteurs, 6e addition au brevet 86072. — (Br. allemand F. 8804. — 18 janvier 1896. — 20 juillet 1896.)

Objets du brevet. — 1° Modification au procédé décrit dans le brevet 86072 et ses diverses additions, pour isoler la substance active de la glande thyroïde consistant, au lieu de traiter celle-ci par un acide étendu, un alcali ou l'eau, à l'extraire à froid par une dissolution physiologique (?) de sel marin (0,75 $^0/_0$ NaCl).

a) La solution de pyro-iodalbumine dans l'eau salée est étendue avec de l'eau. On en précipite la substance active restée dissoute en faisant bouillir la liqueur filtrée après addition d'acide acétique ou d'autres acides analogues.

b) On peut aussi précipiter l'ensemble des substances dissoutes en faisant bouillir l'extrait salé, sans étendre au préalable, avec de l'acide acétique.

2° Pour purification du produit ainsi obtenu on applique les méthodes indiquées dans les brevets précédents.

Procédé de préparation d'acide pyrocatéchinanhydro-acétique, par Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. (Br. allemand C. 6067. — 28 mars 1896. — 27 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide pyrocatéchine anhydro-acétique consistant à chauffer la pyrocatéchine avec du chlorure de monochloracétyle en présence de composés capables de fixer l'acide chlorhydrique.

Description. — On chauffe doucement au bain-marie un mélange de :

Pyrocatéchine.	44 parties
Chlorure de monochloracétyle	48 —
Craie précipitée	25 —

Durant la réaction il se dégage du gaz carbonique. Lorsque tout le chlorure d'acide a disparu, on reprend par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour dissoudre l'excès de craie. On obtient une huile qui se concrète bientôt et qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool. L'acide pyrocatéchinanhydro-acétique est en fines aiguilles blanches fondant à 58° C., peu solubles dans l'eau, se transformant facilement, au contact de la soude étendue, en sel pyrocatéchinemono-acétique.

Procédé de traitement des tartres, par le Dr Schmitz et Toenges, à Dusseldorf. — (Br. allemand Sch., 10567. — 22 mars 1895. — 27 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de tartrate de chaux et de crème de tartre purs au moyen des tartres bruts, déchets et résidus de fabrication contenant encore du tartre, consistant à débarrasser les extraits, obtenus en faisant bouillir les matières brutes avec un carbonate alcalin, des substances organiques qui les souillent par un traitement au moyen d'un hypochlorite. On précipite ensuite par le chlorure de calcium.

Description. — Les tartres bruts ou matériaux tartriques quelconques sont extraits par une quantité un peu supérieure à la proportion calculée de carbonate ou bicarbonate alcalin. Après avoir décanté et filtré cet extrait brut, en général très coloré, on le traite par un réactif oxydant tel que : hypochlorite, chlore ou oxygène naissant, eau oxygénée, peroxyde de sodium, permanganate de potassium, etc.

On peut également blanchir la liqueur par un traitement électrolytique. Quel que soit le réactif employé, on pousse l'action jusqu'à décoloration parfaite, filtre au besoin ; puis, par addition de chlorure de calcium, précipite du tartrate calcique parfaitement blanc qui sert à la préparation de la crème de tartre ou de tous autres tartrates.

Extraction de l'acide tartrique des levures ou lies de vins, par le Dr Hermann Rasch à Hagen en Westphalie. — (Br. allemand R 9675. — 29 juillet 1895. — 27 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé pour préparer l'acide tartrique au moyen des lies de vins, consistant à extraire celles-ci, de préférence après les avoir séchées, stérilisées et pulvérisées, avec de l'eau froide, à ajouter une quantité suffisante d'un sel de chaux et de chaux éteinte ou de craie, pour neutraliser et fixer la totalité de l'acide tartrique à l'état de sel calcaire ; on élimine les sels potassiques et les impuretés solubles par des lavages toujours à l'eau froide, puis déplace l'acide tartrique du résidu par l'acide sulfurique étendu à froid.

Description. — Les lies liquides ou pâteuses sont chauffées dans un alambic à agitateur et double fond. On recueille l'alcool et l'huile de cognac qui se dégagent. On continue à chauffer jusqu'à par-

faite siccité et laisse encore la levure dans l'appareil, tout en maintenant l'agitateur en mouvement pendant trois heures environ. Durant ce temps, le produit se réduit par frottement sur lui-même en une poudre très ténue, et tous les corpuscules vivants, germes, etc., sont tués. Les gaz nauséabonds qui s'échappent de l'appareil traversent une petite chambre, où se déposent les poussières entraînées, puis sont brûlés sous la grille d'un foyer.

Dans un bac, on délaie la lie sèche, obtenue ainsi ou séchée par tout autre moyen, dans de l'eau froide. Dans le cas où la stérilisation n'aurait pas été complète et où des fermentations se déclareraient dans la liqueur, on peut achever de stériliser au moyen d'antiseptiques, phénol, créoline, formaline, etc.

On neutralise exactement au moyen de craie ou de lait de chaux et ajoute, après ou avant la neutralisation, la quantité de chlorure de calcium calculée, d'après la teneur en acide tartrique de la matière mise en œuvre, pour fixer tout l'acide à l'état de sel de calcium insoluble. On décante la liqueur après repos ; elle contient la totalité de la potasse à l'état de chlorure ou de sels organiques, ainsi qu'une grande partie des matières colorantes et impuretés de la lie. On lave par décantation à l'eau froide, puis délaie le résidu dans de l'eau à laquelle ou ajoute la dose d'acide sulfurique nécessaire pour déplacer tout l'acide tartrique et transformer la chaux en sulfate.

La solution d'acide tartrique ainsi obtenue est clarifiée par filtration, évaporée à cristallisation ou précipitée sous forme de crème de tartre.

Procédé de préparation d'un extrait alimentaire au moyen de la levure, par EDWARD KRESSEL, à Londres — (Br. anglais K 13794. — 16 mars 1896. — 30 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un extrait alimentaire de levure consistant à exposer la levure lavée et exprimée à l'action soutenue d'une température qui ne doit pas dépasser 58° C., suffisante pour tuer la cellule sans en coaguler l'albumine. La préparation est versée sur filtre et la liqueur qui passe est concentrée à basse température.

Description. — Ce procédé s'applique surtout à la levure de bière et de préférence à la levure basse. On commence par laver celle-ci au moins trois fois à l'eau froide pour én enlever le goût amer ; on jette ensuite sur tamis où on laisse égoutter, de manière à obtenir une levure en pâte à 25 °/₀ environ de substance sèche. Celle-ci est exposée pendant plusieurs heures, de préférence dans le vide, à une température voisine de 58° C. (température qui ne doit pas être dépassée).

Au bout de 3 à 4 heures, la masse prend la consistance d'une pâte qu'on étend d'un peu d'eau et passe au filtre-presse. La liqueur obtenue est concentrée à consistance d'extrait et conservée à cet état en vases stérilisés.

Préparation facilement soluble à base d'alumnol (naphtosulfonate d'aluminium), par le Dr FEDOR SCHMEY, à Beuthen (Haute-Silésie). — (Br. allemand Sch 11497. — 11 avril 1896. — 3 août 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit à base d'alumnol, très soluble et facile à doser avec exactitude, pour la préparation de pastilles, consistant à mélanger l'alumnol en poudre avec de l'acide tartrique également pulvérisé.

Description. — Le mélange le plus convenable contient :

Alumnol (naphtolsulfonate d'aluminium). .	4 parties
Acide tartrique.	1 partie

Produit de condensation de la morphine et de l'aldéhyde formique. Addition à la demande de brevet F. 8775, par FARBWERKE MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand F, 8812. — 24 janvier 1896. — 10 août 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit de condensation de la morphine avec l'aldéhyde formique, consistant à substituer à la codéine (éther, morphine méthylique) de la demande du brevet F. 8775 la morphine qu'on chauffe, en liqueur acide, avec la formaldéhyde.

Description. — On chauffe pendant quelques instants, au bain-marie, une liqueur préparée avec :

Morphine	3 parties	Eau	5 à 10 parties
Aldéhyde formique à 40 °/₀.	0,2 —	Acide chlorhydrique	5 à 10 —

Par addition d'une lessive de carbonate de sodium, le produit de condensation se sépare. Il est en flocons amorphes, peu solubles dans l'eau, la benzine et le chloroforme, assez solubles dans l'alcool. La solution alcoolique offre une réaction alcaline aux indicateurs. Le nouvel alcaloïde ne fond pas encore à 270° C. Il se dissout facilement dans les alcalis caustiques ou carbonatés. Son chlorhydrate est neutre aux teintures végétales ; il est très soluble dans l'alcool à 90 °/₀ et presqu'insoluble dans l'alcool absolu.

Procédé de préparation de benzoyltriacétonalkamine, de benzoylbenzaldiacétonalkamine et de leurs sels, par CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN, E. SCHERING, à Berlin. — (Br. allemand G. 5643. — 14 juin 1895. — 20 août 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de benzoyltriacétonealkamine et benzoylbenzaldiacétonalkamine, consistant à introduire le radical benzoyle à la place de l'hydrogène de l'oxydrile des triacétonalkamine et benzaldiacétonalkamine.

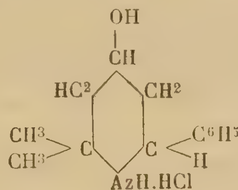
Description. — On chauffe au bain d'huile à 140-150° jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique :

Triacétonalkamine pulvérisée	1 kilogr.
Chlorure de benzoyle.	1 —

La masse sirupeuse homogène résultant de cette réaction est, après refroidissement, versée dans de l'eau glacée et la liqueur est battue à plusieurs reprises avec de l'ether pour éliminer le chlorure de benzoyle en excès. En ajoutant à la liqueur aqueuse, épuisée par l'éther, une solution de sel de soude, on en déplace la benzoyltriacétonalkamine sous forme d'un précipité blanc cristallisé, qu'à son tour on extrait de l'éther.

Le dissolvant abandonne la nouvelle base en masse cristalline incolore, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les solvants organiques neutres, soluble dans les acides minéraux ou organiques étendus avec lesquels elle engendre des sels généralement cristallisés. La benzoyltriacétonalkamine fond vers 97°.

On opère de même avec la benzaldiacétonalkamine :



décrite dans les Berichte 26, p. 2236.

La base obtenue cristallise de sa solution dans la ligroïne en prismes incolores, fondant à 94°.

Procédé de préparation de p.-cyanguayacol, par le docteur HANS RUPE, à l'Ecole de chimie de Mulhouse (Alsace). — (Br. allemand K, 13181. — 16 janvier 1896. — 20 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de paracyanguayacol, consistant à diazoter l'amidoguayacol et à traiter le diazodérivé obtenu par le cyanure de cuivre.

Description : Préparation de l'amidoguayacol. — On obtient ce corps par réduction du nitro ou plus simplement du nitrosoguayacol. Pour préparer ce dernier on mélange une solution de :

Guayacol	124 grammes
Alcool absolu.	60 —

avec de l'éthylate de sodium obtenu en dissolvant :

Sodium.	23 —
Dans alcool absolu.	345 —

Dans ce mélange on fait arriver goutte à goutte, en remuant et refroidissant :

Nitrite d'amyle	117 grammes

Après 24 heures de repos, on chauffe encore pendant 1 heure en autoclave, à 100° environ ; après refroidissement, on jette le sel nitroso sodique sur filtre à succion, lave avec éther et transforme en para-nitrosoguayacol par contact avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Le p.-nitrosoguayacol est en prismes faiblement jaunâtres, fondant à 160°, solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Il se transforme facilement, par oxydation, au moyen d'une solution alcaline de ferricyanure, en p.-nitroguayacol fondant à 102°.

Réduction : On porte par petites portions :

Nitrosogayacol	153 grammes

dans un mélange réducteur bien refroidi de :

Etain	250 grammes
Acide chlorhydrique à 21° Bé.	400 —

Après avoir séparé l'étain par l'hydrogène sulfuré, on évapore la liqueur filtrée à cristallisation. Le chlorhydrate est en feuillets blancs ; la base libre en feuillets brillants fondant à 173-175°C.

P.-cyanguayacol. On diazote une solution de :

Chlorhydrate d'amidoguayacol	174 grammes
Acide chlorhydrique à 21° Bé.	110 —
Eau	500 —

avec une solution de :

Nitrite de sodium	70 grammes
Eau	200 —

La liqueur diazoïque est versée par fractions dans une solution de cyanure de cuivre, chauffée à 80°C environ, préparée avec :

Sulfate de cuivre cristallisé	250 grammes
Cyanure de potassium	260 —
Eau.	1.500

La réaction achevée, on extrait à l'éther, reprend le cyanure de la liqueur éthérée au moyen d'une lessive de soude carbonatée, acidule celle-ci et en extrait à nouveau par l'éther le p.-cyanguayacol que l'évaporation du solvant abandonne en masse cristalline.

Préparation de pipéridine au moyen de pyridine et de dihydroquinoléïne au moyen de la quinoléïne, par voie électrolytique, par E. MERCK, à Darmstadt. — (Br. allemand M 12474. — 13 janvier 1896. — 24 août 1896.)

Objet du brevet. — Voir le titre.

Description. — Pipéridine et dihydroquinoléïne se dérivent respectivement de la pyridine et de la quinoléïne par réduction électrolytique en milieu acide.

Pipéridine. — On emploie comme électrolyte une liqueur préparée avec :

Pyridine	10 kilogr.
Acide sulfurique à 10 %	100 —

Cathodes formées de plaques de plomb, anode insoluble, de préférence en platine. On obtient de bons résultats avec une densité de courant de 10 ampères par décimètre carré de cathode.

On opère de même, avec les mêmes proportions, pour la quinoléïne (quinaldine.)

On extrait les hydrobases formées de la liqueur sulfurique en déplaçant par un acide, entraînant par la vapeur d'eau les produits volatils et extrayant par des solvants convenables, éther, benzine, etc.

Procédé de préparation de dérivés de la xanthine au moyen des acides alcoyluriques. Addition au brevet 86562, par EM. FISCHER, à Berlin. — (Br. allemand F, 8956. — 21 mars 1896. — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de dérivés alcoylhalogénés de la xanthine, consistant à traiter par les dérivés halogénés du phosphore les acides tétralcoyluriques, contenant les deux alcoyles dans le noyau alloxane.

2°) Application du procédé du § 1 la préparation de trialcoylxanthines par réduction des dérivés trialcoylhalogénés correspondants.

Description. — On traite en vase fermé l'acide tétraméthylurique bien desséché par cinq fois son poids d'oxychlorure de phosphore. On chauffe durant une dizaine d'heures à 160-165°C. Il en résulte une liqueur limpide, colorée en brun faible, d'où se séparent quelques cristaux par le refroidissement. On reprend par l'eau, sépare les cristaux qui se forment et traite les eaux-mères pour en extraire l'acide tétraméthylurique non transformé.

Quant au produit cristallin, insoluble dans l'eau, formant la masse principale de la réaction, c'est un mélange de chlorcaféïne avec un produit plus riche en chlore qu'on élimine par des cristallisations répétées dans l'alcool chaud.

On purifie plus aisément la chlorcaféïne en reprenant le produit brut par cinq fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et chauffant, en autoclave, pendant trois heures à 130°C. On évapore à sec la liqueur chlorhydrique, extrait le résidu à froid avec une lessive caustique étendue, qui dissout les impuretés transformées par le traitement chlorhydrique en acides. Une seule cristallisation dans l'alcool chaud suffit maintenant pour fournir la chlorcaféïne tout à fait pure.

Procédé d'extraction de la substance des testicules qui augmente la pression du sang, par CHEMISCHE FABRICK VON HEYDEN, à Radebeul près Dresde. — (Br. allemand F. 8972, — 25 mars 1896 — 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour extraire la substance des testicules, qui augmente la pression du sang, consistant à extraire les testicules par l'eau ou l'alcool et à traiter l'extrait, après concentration, pour en éliminer les substances inactives, par l'eau ou l'alcool et par l'acétone.

Description. — Les testicules sont divisés mécaniquement avec précaution de recueillir les sucs, puis extraits, à la température ordinaire, par l'eau ou, de préférence, par l'alcool. La substance active est soluble dans l'un ou l'autre véhicule. Si l'on opère avec l'alcool, celui-ci ne dissout ni albumine, ni composés analogues à la jécorine (solubles dans l'éther.) Il se charge de la substance active, d'un peu de sels et de neurine. On se débarrasse de ces derniers en faisant bouillir l'extrait alcoolique avec de l'eau (si l'on a fait l'extrait aqueux, avec de l'alcool.) On filtre après refroidissement, concentre fortement la liqueur et la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool concentré. Il reste à chaque fois une petite quantité de substances colorées. La dernière liqueur, bien refroidie, est additionnée de son volume ou un peu plus d'acétone. Il se sépare encore quelques impuretés. Finalement, on concentre l'extrait actif à un petit volume.

Il est alors soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone ; il réduit la solution ammoniacale d'oxyde d'argent. Une goutte de perchlorure de fer provoque dans la solution, même très étendue, une passagère coloration verte.

Procédé de préparation d'acide lactique par l'action d'un lait de chaux sous pression sur les hydrates de carbone, par RUDOLPH KOEPP et Cie, à Oestrich (Rheingau). — (Br. allemand R. 13819. — 23 mars 1896 — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide lactique au moyen des hydrates de carbone, notamment les glucoses, di et polysaccharates, par l'action d'un lait de chaux sous pression.

Description. — Les hydrates de carbone chauffés au-dessus de 100° avec un lait de chaux, fournissent un assez bon rendement en acide lactique.

On peut traiter la dextrose, la lévulose, le sucre inverti, les sirops d'amidon, de riz, de betteraves, de maltose, les produits de saccharification des celluloses, de la gomme, etc., etc. La réaction est assez rapide au-dessus de 150°. Le produit est repris par l'eau, et la liqueur concentrée est traitée par l'acide sulfurique ou oxalique. On purifie l'acide lactique par les moyens connus.

Acide carbonyl-m-diamidosalicylique, par Géo. H. Weiss, à Charlottenburg. — (Br. allemand W. 11087. — 19 juillet 1895 — 31 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide carbonyl-m-diamidosalicylique consistant à traiter l'acide nitro-amidosalicylique par le gaz phosgène et à réduire le nitrodérivé formé.

Description. — Par réduction partielle au sulfhydrate d'ammoniaque de l'acide dinitrosalicylique, obtenu en nitrant l'acide salicylique au moyen d'acide nitrique concentré (1), on arrive à un acide nitroamidosalicylique très bien cristallisé ; on dissout cet acide dans 4 1/2 fois la quantité nécessaire de lessive alcaline et l'on envoie dans cette liqueur du gaz phosgène, en ayant soin que la température ne dépasse pas 30 à 35°C. On prélève de temps à autre une portion de liqueur qu'on acidule par HCl, traite par une goutte de nitrite et essaie de combiner à du sulfonaphtol R. Lorsqu'il ne se produit plus de coloration, preuve qu'il n'y a plus d'acide nitro-amidé non transformé, on interrompt le passage du gaz. Une partie du nouveau composé se sépare, durant l'opération même en flocons cristallins; on achève de le déplacer par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il est en aiguilles blanches, assez solubles à l'eau et à l'alcool, non dans la benzine. Au-dessus de 100° il perd de l'eau de cristallisation. Par réduction au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique :

Acide cabonylamido-nitrosalicylique	4 kilogr.	
Etain	8 —	environ
Acide chlorhydrique	10 —	

il se transforme en la nouvelle base, acide carbonyl-m. diamidosalicylique.

Préparation d'un tannate très résistant à la digestion stomacale. Addition au brevet 88029 (demande K, 13380), par Knoll et Cie, à Ludwigshafen-s/Rh. — (Br. allemand K. 14036. — 1er juin 1896 — 31 août 1896.)

Objet du brevet. — Modification au procédé de préparation d'un tannate d'albumine d'après les indications du brevet 88029 consistant à traiter le précipité par l'alcool ou par l'eau acidulée ou à rendre fortement acide la liqueur où s'est formé le précipité avant de recueillir celui-ci.

Description. — Après avoir précipité la solution d'albumine par l'acide tannique suivant la prescription du brevet principal, on ajoute à la liqueur trois fois son volume d'alcool à 90° ou deux fois son volume d'acide chlorhydrique à 25 °/₀. On laisse en contact pendant 24 heures, puis on filtre, lave et sèche.

On peut aussi dissoudre séparément dans l'alcali :

Albumine	10 kilogr.
Acide tannique	20 —

Mélanger les deux liqueurs et y verser un excès d'acide chlorhydrique chaud ou froid. Après 24 heures de contact on filtre, lave et sèche avec les précautions indiquées au brevet principal.

Transformation par voie sèche des acides α-dialcoyluriques en acides tétralcoyluriques, par C. F. Boehringer et Fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand F 9127. — 21 mars 1896. — 7 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'acides tétralcoyluriques, par l'action des sels cuivreux des acides α-dialcoyluriques sur les éthers alcoylhalogénés, à sec, en vase clos.

Description. — Soit, par exemple, l'acide diméthylurique. On prépare son sel cuivreux d'après les procédés généraux. (Voir *Balke. Journ. fur prakt. chemie*, 47, p. 546), en mélangeant une solution alcaline de cet acide avec un excès de liqueur de Fehling.

On sèche le précipité presque incolore dans le vide à 100°C. — Dans un autoclave, on chauffe pendant 8 heures à 120-130°C. :

Diméthylurate cuivreux	1 partie
Iodure de méthyle	1 —
Ether ordinaire sec	2 —

Pour isoler l'acide tétraméthylé, on reprend par l'eau bouillante, évapore la liqueur à siccité et extrait au chloroforme. L'acide tétraméthylurique obtenu comme résidu de la solution chloroformique est purifié par cristallisation dans l'eau ou l'alcool. Cet acide doit servir à la préparation de xanthines alcoylés. (Voir les brevets de E. Fischer.)

Nouveaux dérivés de la quinine et de la cinchonidine, par la « Vereinignte Chininfabriken » Zimmer et Cie, à Francfort-sur-Mein. — (Br. allemand V 2554. — 17 décembre 1895. — 7 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nouveaux dérivés de la quinine et de la cinchonidine, par l'action des éthers alcoylés de l'acide chloroformique.

---

(1) Beilstein, 3e édition, II, p. 1510.

Description. — On porte peu à peu :

Quinine deshydratée. . . . . 5 kilogr.

dans une solution maintenue à la température ordinaire de :

Chlorformiate d'éthyle. . . . . 1 kilogr. 800
Benzine . . . . 20 —

La réaction se poursuit sans qu'il soit nécessaire de chauffer. On laisse pendant une vingtaine d'heures en contact, puis on recueille et exprime la bouillie cristalline. On en sépare le chloryhdrate de quinine formé par lavage à l'eau et fait cristalliser le résidu dans l'alcool étendu, l'éther, l'éther de pétrole ou tout autre solvant approprié. Par distillation de la liqueur-mère benzénique, on obtient encore une certaine quantité du même éther quinine carbonique.

On peut réduire à une faible proportion la quinine échappée à la réaction en employant un alcali pour fixer l'acide chlorhydrique formé. On prendra, par exemple :

Quinine deshydratée. . . . . 5 kilogr.
Alcool fort . . . . 10 —
Soude pure (NaOH) . . . . 0 kil. 620

Dans la liqueur vigoureusement secouée on fait arriver par petites portions :

Chlorformiate de méthyle (ou éthyle). . . . . 1 kil. 800

La réaction achevée, on sépare le sel marin, distille l'alcool et purifie l'alcaloïde comme ci-dessus.

PHOTOGRAPHIE

Papier albuminé rapide et durable pour positifs, par J. Gaedike, à Berlin. — (Br. allemand G. 10281. — 7 janvier 1896. — 17 août 1896.)

Oqjet du brevet. — Procédé de préparation d'un papier à l'albumine, durable, copiant rapidement, consistant à ajouter à la liqueur albumineuse à côté du chlorure, du bromure et une certaine quantité d'un acide minéral ou organique de l'acide citrique par exemple

Description. — De l'albumine fermentée est additionnée de 2 à 4 °/₀ de sel ammoniac et d'une quantité de citrate telle que durant la sensibilisation il se forme environ 4/5 de sel haloïde contre 1/5 de sel oxygéné (citrate). De plus, pour chaque équivalent de chlorure, on ajoute 1/26 (?) d'équivalent de bromure.

Avec cette eau albumineuse, à laquelle on peut ajouter des matières colorantes, on prépare, comme d'habitude, du bon papier photographique que l'on sensibilise dans un bain d'argent acidulé avec de l'acide citrique (ou autre acide analogue). Au lieu de citrate, on peut employer un borate, phosphate, oxalate, tartrate, tungstate, succinate, etc.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES. — ELECTROCHIMIE

Procédé de réduction, par voie à la fois électrique et chimique, des composés organiques, par Kellner, rep. par Chassevent. — (Br. 253872. — 11 février 1896. — 25 mai 1896).

Objet du brevet. — Procédé pour réduire, consistant essentiellement en ce que le corps à réduire préalablement en solution neutre alcaline ou acide est placé en contact intime avec l'amalgame d'un métal alcalin, obtenu de la matière connue par voie électrolytique, dans un espace séparé de celui où se fait la réduction.

Description. — Dans des cellules électrolytiques à cathode de mercure de construction connue, on soumet à l'action du courant une solution d'un sel alcalin ; le métal alcalin mis en liberté s'amalgame avec le mercure que l'on met dans une chambre à réduction séparée de la cellule de décomposition électrolytique avec la solution à réduire. L'amalgame réduit d'une manière continue le corps à traiter.

Procédé de fabrication de phosphore amorphe propre à remplacer le phosphore blanc dans la préparation des matières inflammables, par Bals, rep. par Bletry. — (Br. 254025, — 17 février 1896. — 29 mai 1896).

Objet du procédé. — Procédé consistant à introduire par brassage avec ou sans emploi de vide du phosphore amorphe dans du soufre fondu pur ou mélangé avec addition quelconque, ou bien à mélanger avec du soufre en poudre ou de la fleur de soufre seule ou additionnée d'autres produits, on chauffe jusqu'à fusion du soufre.

Description. — On peut mélanger 100 p. de soufre avec 5 à 150 parties de phosphore. Cependant, pour les préparations inflammables, les meilleures proportions sont 100 parties en poids de soufre et environ 100 à 150 poudres en poids de phosphore amorphe.

Certificat d'addition du 9 mars 1896. — (Br. 254025. — 20 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire par brassage en arrêtant ou non l'arrivée de l'air du phosphore amorphe dans du soufre fondu dans un bain de glycérine ou autre.

Production de carbonate de chaux ou de dolomite en poussière fine, par Neuerburg, rep. par Nauhardt. — (Br. 254096. — 19 février 1896. — 30 mai 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la chaux en vase clos, par du gaz carbonique.

Description. — On calcine la chaux, on la dolomite, on sature d'eau et on soumet à l'action de l'air atmosphérique en vase couvert; puis on carbonate par un courant de gaz carbonique.

Perfectionnement à la fabrication du chlore et de l'acide nitrique et à la récupération des sous-produits, par Main, de Stevenson (Ecosse) et William Donald de Salcoats (Ecosse), rep. par Caron. — (Br. 254103. — 19 fevrier 1896. — 2 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé de production de chlore et d'alcalis, soit soude, soit potasse hydratées ou autres, au moyen de chlorures alcalins, ainsi que d'acide nitrique, soit au moyen d'un sous-produit ou de produits naturels, et cela par un procédé ou traitement simple et peu coûteux.

Description. — Le sel marin et l'oxyde noir de manganèse sont intimement mélangés et traités par un mélange d'eau et d'acide nitrique ; les quantités relatives de sel d'oxyde manganeux, d'acide nitrique et d'eau doivent être proportionnelles à la pureté du sel et à la décomposition voulue.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on peut, par exemple, incorporer des parties égales de sel marin et de bioxyde de manganèse et à l'acide azotique à 68° Tw : ou 1.34 de densité en quantité suffisante pour décomposer tout le sel ou une partie du sel. On soumet à l'action de la chaleur et les réactions chimiques se produisent entre des températures variant de 15 à 120°. Le chlore se dégage et il reste un mélange de nitrate de soude, de nitrate de manganèse et d'acide nitrique libre. On évapore le résidu, on le calcine, les nitrates se décomposent et les vapeurs nitreuses se dégagent ; on peut arriver à une décomposition complète des nitrates par addition de bioxyde de manganèse.

Les vapeurs nitreuses produites sont conduites dans des tours où on les oxyde au moyen d'un courant d'air et donnent naissance à de l'acide nitrique et de l'eau. Le résidu du grillage se compose d'oxyde de manganèse et d'alcali On le lave avec de l'eau chaude, on peroxyde le manganèse au moyen d'un courant d'air et la soude est carbonatée ou bicarbonatée. Le peroxyde peut servir à une nouvelle opération. On peut remplacer le nitrate de sodium par ceux de potassium calcium, baryum ou de magnésium et substituer au peroxyde de manganèse les peroxydes de cobalt ou de nickel.

Nouveau procédé de traitement des végétaux amylacés pour l'obtention soit de la fécule, soit de l'amidon, par Bondonneau, 8, rue Allard, à Saint-Mandé (Seine). — (Br. 254114, — 20 février 1896. — 2 juin 1896),

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter directement les pommes de terre coupées en cossettes ou la pulpe provenant de la fabrication de la fécule, par une macération plus ou moins prolongée dans un acide minéral (l'acide chlorhydrique à 21°B est celui qui convient le mieux) en vue de transformer la cellulose en hydrocellulose, ce qui permet la désagrégation totale des cellules amylacées.

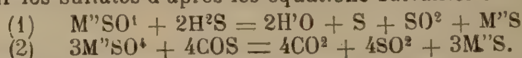
Description. — On traite les cossettes dans une cuve en bois, munie d'un faux-bond percé de trous par de l'eau contenant 2 % d'acide. Après quarante-huit heures la transformation est achevée, ce que l'on reconnaît à ce que la pulpe n'offre plus de résistance entre les doigts. On soutire, on remplace le liquide par de nouvelle eau contenant une quantité d'acide chlorhydrique égale au quart ou à la moitié de celle primitivement employée ; puis, les cossettes ainsi traitées sont lavées à l'eau pour enlever l'acide qui les imprègne et enfin désagrégées dans une cuve. Si l'on emploie des pulpes immédiatement ou après la campagne, on traite, dans le premier cas, avec de l'eau contenant de 1/2 à 1 % d'acide chlorhydrique ; dans le second cas, c'est-à-dire si on opère à la fin de la campagne on traite par une solution acide contenant 1/2 à 3/4 d'acide chlorhydrique, et l'on opère, comme avec les cossettes.

Procédé pour la préparation d'azotures, par le Dr Hermann Mehner, à Charlottembourg (Prusse), rep. par Dumas. — (Br. 254293. — 26 février 1896. — 8 juin 1896).

Objet du brevet. – Procédé de fabrication d'azotures consistant à exposer des combinaisons oxygénées de radicaux capables de se combiner à haute température avec l'azote en formant des azotures tels que le bore, le silicium, le magnésium, le titane, le vanadium et à la chaleur du four électrique, en présence de charbon et d'azote.

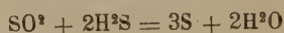
Procédé de préparation d'alcalis ou autres au moyen de sulfates, par Baranoff et Hildt, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 253369. — 29 février 1896. — 10 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcalis ou autres, consistant à utiliser le soufre comme agent de réduction des sulfates métalliques à une température de 500°, et cela à l'état normal, tel que le fournissent l'acide sulfhydrique dont la dissociation a lieu à 450° et l'oxysulfure de carbone. Ces derniers réagissent sur les sulfates d'après les équations suivantes :



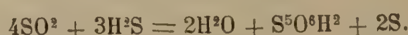
$$(1) \quad M''SO^4 + 2H^2S = 2H^2O + S + SO^2 + M''S$$
$$(2) \quad 3M''SO^4 + 4COS = 4CO^2 + 4SO^2 + 3M''S.$$

La première de ces réactions donne du soufre, et toutes les deux du sulfure et de l'acide sulfureux directement utilisable dans les chambres de plomb. Mais il est facile de réduire à son tour ce gaz, quand il est assez pur, au moyen de l'hydrogène sulfuré à chaud, suivant la réaction indiquée par Dumas.



$$SO^2 + 2H^2S = 3S + 2H^2O$$

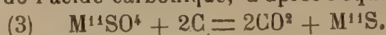
ou à froid, d'après Berthelot.



$$4SO^2 + 3H^2S = 2H^2O + S^5O^6H^2 + 2S.$$

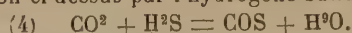
L'acide peutathionique formé dans cette dernière réaction donne lui-même de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et du soufre.

Description. — Pour mettre en pratique ce procédé, on prépare de l'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide carbonique sur un sulfure en présence de l'eau. Le sulfure de calcium dans sa préparation fournira la majeure partie de l'acide carbonique, d'après l'équation.



$$(3) \quad M^{II}SO^4 + 2C = 2CO^2 + M^{II}S.$$

L'oxysulfure de carbone se produira passagèrement au rouge dans la réduction de l'acide carbonique fourni par la réaction ci-dessus par l'hydrogène sulfuré d'après la réaction de Kohle.



$$(4) \quad CO^2 + H^2S = COS + H^2O.$$

L'oxysulfure, il est vrai, se décompose également en même temps en soufre et en oxyde de carbone, qui agissent comme réducteur si l'on ne fait pas intervenir de corps oxydant comme des sulfates. Le soufre obtenu agit comme réducteur énergique : c'est ce qui explique la réaction de MM. Opl et Miller pour l'extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré.

Pour appliquer ce procédé au plâtre, par exemple, on le réduit par le charbon. Les trois quarts du sulfate sont réduits par le charbon en vase clos, le dernier quart par l'hydrogène sulfuré fourni par l'action de l'acide carbonique sur le sulfure.

L'hydrogène sulfuré est suffisamment en excès pour réduire l'acide sulfureux. On opère dans des cornues semblables à celles du gaz. Pour préparer, par ce procédé, la soude, on remplace le charbon nécessaire à la réduction du sulfate de sodium par de l'hydrogène sulfuré ou par le mélange de ce gaz avec le gaz carbonique. Il se produit du soufre, du carbonate de sodium et du sulfure de calcium préférable aux charrées. Une partie du charbon est récupérée sous forme d'oxyde de carbone d'après l'équation 4.

Perfectionnement dans la production de l'ozone, par Otto, rep. par Bert. — (Br. 254598. — 7 mars 1896. — 18 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé de production de l'ozone par des décharges électriques oscillantes au moyen d'un appareil producteur de résonnances devant agir sur l'oxygène pour le transformer en ozone.

Description. — L'appareil employé pour produire les résonnances déterminant la production d'ozone est formé par des éléments en nombre variable, composés d'une plaque non conductrice découpée en grille ou pleine et placée entre deux lames de verre ou d'un corps diélectrique pour permettre aux gaz de passer entre eux, mais sans communication avec l'extérieur, et réunis aux bornes d'un transformateur à haute tension.

Nouvelle matière souple, malléable, imperméable, dite « Xylamyle », et manière de la préparer, par la Compagnie générale de chromolithie, à Paris, rep. par Mathieu. — (Br. 254680. — 11 mars 1896. — 10 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé de production d'une sorte de celluloïd ne contenant pas de camphre, contenant de la glycérine, de la cérésine, de l'alun, d'albumine et d'huile d'aspic.

Description. — Pour préparer du xylamyle en feuilles, on prend :

Nitrocellulose	50 parties.

On la réduit à l'état de pâte au moyen de :

Acétate d'amyle.	Parties égales : 27 parties.
Alcool amylique	

On passe la pâte ainsi formée au laminoir chauffé à 50-60°, puis on y ajoute :

Glycérine	6 p. 1/4	Sulfate de potasse.	3/4 p.
Chlorure d'ammonium	1 p. 5	Albumine du sang	3 p.
Cérésine	4 p.	Huile d'aspic ou autre	6 p. 5.
Sulfate d'alumine	1 p. 1/4		

Pour faire du xylamyle fluide, on mélange ensemble :

Pâte précédente	50 p.	Cérésine	1,5 p.
Acétone	29 —	Sulfate d'alumine	0,75 —
Ether acétique.	11,5 p.	Sulfate de potasse	0,25 —
Glycérine	2,5 p.	Albumine.	1,5 —
Chlorure d'ammonium.	0,5 p.	Huile d'aspic	2,5 —

Perfectionnement dans la fabrication des substances à base de cellulose nitrique, par Nagel, à Vienne (Autriche), rep. par de Mestral. — (Br. 254695. — 12 mars 1896. — 20 juin 1896.

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un celluloïd, consistant simplement dans la substitution au camphre du chlorhydrate de térébenthine ou de ses isomètres.

Nouveau procédé pour la fabrication des collodions, par Schlumberger, à Mulhouse, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 254703. — 12 mars 1896. — 22 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'emploi de nouveaux dissolvants pour la nitro-cellulose. Ces agents de dissolutions comprennent : 1° des *acides* ou leurs sels alcalins ou alcalino-terreux (acides oxalique, acétique, citrique, tartrique, lactique, chlorhydrique, etc., sulfonique, etc.). — 2° *Aldéhydes* (acétique, benzoïque, etc.). — 3° *Ethers* des acides précités. — 4° *Phénols*, nitrophénols, amidophénols, acide phénolcarboxyliques, nitrohydrocarbures. — 5° *Bases* quinoléine, pyridine, etc., amides correspondants, amido-acide, glycocolle.

Description. — Pour préparer des collodions au moyen de ces dissolvants on prend de la cellulose tétranitrique, sèche et ne contenant qu'un faible pourcentage en eau. En outre, l'emploi de certaines substances rend les dangers de la dessiccation moins grands. Ainsi, 30 kilogr. de tétra-nitrocellulose essorée sont submergés pendant peu de temps dans une solution concentrée de chlorure de calcium, puis essorés et séchés. La nitro-cellulose ainsi imprégnée ne brûle que très difficilement, elle est moins sensible au choc et se décompose moins facilement spontanément, elle est facilement soluble dans l'alcool froid.

Pour utiliser les divers solvants indiqués, on ajoute à l'alcool 5 % seulement de ces corps pour que ce dernier puisse dissoudre déjà à froid et sans pression jusqu'à 40 % de nitro-cellulose.

Procédé pour la préparation de dérivés iodés des acides oxybenzoïques, par la Cie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — Br. 254704. — 12 mars 1896. — 22 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les éthers des acides oxybenzoïques en dérivés iodés en les traitant par l'iode ou en éthérifiant les acides iodés.

Description. — Dans une solution alcoolique d'un éther de l'acide salicylique une molécule, on introduit une solution de deux molécules d'iode dans l'alcool ou dans un autre dissolvant quelconque en ajoutant un excès d'oxyde de mercure, de zinc ou de plomb, etc. Dans le liquide filtré on précipite le mercure par du sulfure d'ammonium, et ensuite on fait cristalliser l'éther diiodé en laissant refroidir la solution. On fait couler une solution de deux molécules d'iode, dissous dans de l'iodure de potassium. Dans une solution alcaline, étendue d'une molécule d'éther salicylique en employant d'abord un seul équivalent d'alcali, et agitant encore deux équivalents, on précipite les éthers diiodés à l'état libre par un acide.

Procédé de fabrication d'amidon pur soluble, par Kantorowicz, rep. Fabricant, à Breslau, rep. par Thirion. — (Br. 254738. — 13 mars 1896. — 23 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire l'amidon de provenance quelconque par les alcalis, puis à enlever l'amidon de cette solution par le sulfate de magnésie ou par congélation.

Procédé de fabrication de l'aluminate de baryum ou de strontium en vue de l'obtention de l'alumine et autres produits, par Peniokoff, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 254783. — 16 mars 1896. — 25 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation des aluminates de baryum ou de strontium, consistant à produire des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins par double décomposition entre l'aluminate de baryum et sulfate alcalin.

Description. — On chauffe du sulfate de baryum avec de l'alumine ou de la bauxite et un sulfure ou polysulfure métallique.



$$4AL^2O^3 + 3BaSO^4 + BaS = 4AL^2O^3BaO + 4SO^2$$

Quand il y a du fer dans la bauxite, la réaction est facile à formuler.

Procédé pour préparer des solutions d'ozone, par Lingheld, rep. par Brandon. — (Bi. 254730. — 13 mars 1896). — 23 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé destiné à la production de solutions d'ozone au moyen de la quinine.

Description. — On fait passer un courant de gaz ozone dans les solutions de sels de quinine ou on introduit celles-ci dans un volume donné de gaz ozone.

Décoloration et purification des extraits tannants, par Ricbourg, 48, rue de la Victoire. (Paris. — (Br. 254877. — 18 mars 1896. — 29 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les extraits tannants refroidis par un chromate alcalin dont la proportion peut varier de 1 à 10 par mille.

Description. — On ajoute à l'extrait peu à peu la solution de chromates.

Celluloïd ininflammable, par Mme Asselot, rep. par Thirion. — (Br. 255002. — 23 mars 1896. — 2 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre ininflammable le celluloïd, consistant à faire dissoudre le celluloïd daus l'acétone et à y ajouter une solution de chlorure de magnésium dans l'alcool.

Description. On ajoute à une dissolution à 10 % de celluloïd 110 gr., une solution de chlorure de magnésium à 33 %, 20 gr.

Procédé de fabrication de cirage, par Thon, à Hambourg (Allemagne). — (Br. 255012. — 23 mars 1896. — 2 juillet 1896.

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un cirage constitué par une solution de matières résineuses additionné de caoutchouc, de glycérine et d'oléïne.

Description. — Dissoudre :

Copal de Manille	200 grammes.
Sandaraque	100 —
Alcool additionné de verre pilé	800 —

D'autres part on fait une solution avec

Résine américaine (?)	50 grammes.
Baume de copahu	50 —
Alcool	700 —

Enfin, on dissout :

Tannin	50 grammes.
Glycérine anhydre	60 —
Caoutchouc	60 —

dans l'alcool à 95° on mélange et on ajoute :

Oléine	25

que l'on a totalement desacidifiée et saponifiée par la soude.

Procédé d'épuration et d'utilisation des gaz et produits volatils (quelconques résultant de toutes combinaisons, par Guasco, ingénieur, 21, rue de Bellefond (Paris). — Br. 255024. — 24 mars 1896. — 3 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé d'épuration et d'utilisation de produits gazeux quelconques, basé sur ce fait, que du platine, du palladium, en quantité infinitésimale et très divisée sur un corps réfractaire quelconque, donne une matière qui procure à un prix très minime le moyen d'absorber les gaz à un degré très élevé.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on prend une plaque de 3 centimètres de côté environ, sur laquelle on projette le jet d'un Bunsen débitant 200 litres de gaz à l'heure, avec une admission d'environ 300 litres d'air, soit un total de 500 litres de gaz. On porte la plaque au rouge blanc. La plaque est fabriquée avec une matière poreuse réfractaire, porcelaine, brique, etc. ; on l'arrose avec une solution de chlorure de platine ou de palladium dans 150 à 200 fois son poids d'eau, on sèche, puis on porte au four pour métalliser la plaque.

Nouveau procédé de fabrication de charbon destiné aux différents usages électriques et principalement l'électrolyse, par Bethmont, rep. par Fayollet. — (Br. 255035. — 24 mars 1896. — 3 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à carboniser en vase clos, par un courant électrique, des matières cellulosiques préalablement agglomérées par du goudron, des résines, des huiles lourdes, etc.

Certificat d'addition. — (Br. 255035. — 28 mars 1896. — 10 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Addition au brevet principal, consistant à employer des rondins de bois, des déchets de liège, du coton, de la pâte à papier.

Description. — On dessèche la substance à 120°-150°, puis on goudronne fortement et on carbonise enfin en vase clos.

Procédé d'extraction de la silice des matières argileuses, par Brunjes, rep. par Faber. — (Br. 254916. — 20 mars 1896. — 30 juin 1896.

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de la silice des argiles, consistant à traiter ces dernières par de l'acide sulfurique auquel on ajoute de la mélasse, du sucre ou de l'amidon.

Description. — On additionne l'acide de 1 à 0,5 % d'amidon ; lorsqu'on chauffe le mélange d'argile et d'acide ainsi traité, les matières carbonisées sont carbonées à partir de la température de 100°, par suite de l'action de l'acide sulfurique.

Systèmes d'électrodes applicables notamment à la préparation des carbures des métaux alcalino-terreux par voie de fusion électrique, par Bullier, rep. par Chassevent. — (Br. 255046. — 24 mars 1896. — 3 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'électrodes en carbure de calcium, et en général des carbures alcalino-terreux, soit seuls, soit avec une âme ou une armature en charbon.

Perfectionnement apporté à la formation et à la préparation des colloïdes solubles, par Mills, rep. par Brandon. — (Br. 255067. — 26 mars 1896. — 6 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre solubles certains colloïdes insolubles dans l'eau, et consistant à soumettre à l'action de la chaleur un mélange de ces colloïdes avec de l'eau et une certaine quantité de chaux éteinte.

Description. — On chauffe à 100° pendant deux heures environ en vase ouvert ou en vase clos, parties égales d'eau et du colloïde à solubiliser, avec addition de 1/20 de son poids de chaux.

Nouveau produit lixiviel pour lessivage, blanchissage, lavage du linge et son emploi, par Levy, rep. par Bletry. — (Br. 255111. — 27 mars 1896. — 6 juillet 1896(.

Objet du brevet. — Produit destiné au blanchissage du linge, et consistant en un mélange de savon, de silicate de soude et de résine ; en somme, savon oléo-résineux silicaté et fortement alcalin.

Description. — On prend les proportions suivantes des diverses substances :

Eau.	600 parties	Savon blanc de Marseille. . . .	50 —
Carbonate de soude à 90-92°	150 —	Alun en poudre	50 —
Colophane	75 —	Silicate de soude ou de potasse . .	290 —
Carbonate de soude.	290 —		

On fait une solution de carbonate, de colophane, d'eau et de savon. On ajoute ensuite l'alun, le carbonate, le silicate. Ce produit est dénommé « Mascot-s-Soda ».

Procédé de fabrication des émaux, par Petit-Colin, rep. par Thirion. — (Br. 255112 — 27 mars 1896. — 6 juillet 2896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but un procédé de préparation des émaux consistant à fondre l'émail sur une sole en même émail, suffisamment épaisse ou refroidie d'une façon quelconque.

Perfectioauement dans les extraits tannants, par Bardon et Cie, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 255161. — 30 mars 1896. — 6 juillet 1896).

Objet du brevet. Perfectionnement dans la fabrication des extraits tannants, consistant à les additionner d'acide borique.

Description. — On ajoute 1 p. d'acide borique à 100 p. d'extrait tannant. On obtient ainsi un produit tannant très rapidement le cuir, la décomposition de l'extrait étant empêchée.

Procédé pour la production d'ammoniaque ou de ses sels comme aussi d'acide nitrique ou nitreux ou de nitrates et de nitrites, à l'azote de l'air atmosphérique ou de l'azote contenu dans les produits de combustion de provenance quelconque, par la Société dite Christiania Minckompani, à Christiania (Norvège), rep. par Dumas. — (Br. 255183 — 31 mars 1896. 7 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre en contact l'air atmosphérique dans un vase porté à une température convenable avec du chloruré de cuivre, d'oxyde de baryum, de manganèse ou autres substances absorbant l'oxygène ; après quoi, l'on mélange l'azote qui est devenu libre avec une quantité convenable d'hydrogène ou de gaz d'eau, avec ou sans vapeur d'eau, et on le conduit dans un second vase à une température convenable, dans lequel il est mis en contact avec du titane très-divisé ou précipité sur des corps poreux neutre avec ou sans emploi simultané de platine ou de métaux lourds de la classe du platine également très divisé ou précipité sur un corps poreux, le titane pouvant être remplacé par du bismuth, de l'antimoine, des métaux alcalins ou terreux, mais alors, avec emploi simultané du platine ou des métaux du platine.

Le chlorure de cuivre ou les oxydes de baryum, etc., contenus dans le premier vase sont régénérés en chauffant avec de la vapeur d'eau surchauffée ou chaude et l'oxygène libéré est utilisé pour produire des nitrites, des nitrates, etc.

Certificat d'addition. — (Br. 255183. — 6 avril 1896. — 20 juillet 1896).

Objet du brevet. — Modification au brevet principal consistant dans l'emploi de tous les métaux quelconques ou de leurs carbures pris isolément ou mélangés entre eux. Le métal ou le mélange des métaux est réduit à un état de division extrême ou précipité sur des corps poreux et portés à une température convenable dans le but de produire de l'ammoniaque, l'hydrogène, l'acide azothydrique, la diazine et toute la série des combinaisons hydrogènes de l'azote. Si l'on opère en présence de la vapeur d'eau on obtiendra de l'oxyammoniaque ou hydroxylamine.

Procédé de fabrication d'asphalte artificiel, par Hannemann et Boisly. — (Br. 254023. — 17 février 4896. — 29 mai 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre le brai de houille ou de lignite, et les résidus de la distillation du pétrole ou des résines avec du soufre, puis du chlorure de chaux (?) ou inversement ;

on mélange ensuite avec de la chaux éteinte, du laitier ou toute autre matière de même genre, ou avec des copaux et l'on chauffe à l'ébullition. La proportion du chlorure de chaux (?) à ajouter au mélange varie de 2 à 6 %.

FILATURE

Procédé pour charger la soie et la chape, par Puller, rep. par Blétry. — (Br. 254659. — 10 mars 1896. — 19 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le procédé ordinaire de charge de la soie à intercaler un passage additionnel dans un sel d'alumine, la charge étant par ce moyen augmentée de 50 % pour une tire.

Description. — Le bain est constitué par une solution de sulfate d'alumine à 15° B chauffée préalablement, dans lequel la matière est exposée pendant une ou une heure et demie. La soie ainsi chargée est plus brillante et plus soyeuse au toucher.

Procédé d'imperméabilisation de matières textiles, tissus, papiers et autres corps analogues, par la Société Amos et Cᵉ, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 254682. — 11 mars 1896. — 20 juin 1896.)

Objet du Brevet. — Procédé consistant à fixer sur les tissus un sel imperméabilisant soit en une seule fois ou successivement les divers éléments de ce sel en employant cet agent d'imperméabilisation en dissolution dans le benzène ou tout autre corps volatil analogue; en évaporant ensuite le dissolvant; l'agent d'imprégnation étant un stéarate su autre sel gras d'alumine.

Description. — On décompose un savon soluble par un sel d'aluminium, de manière à avoir un léger excès de ce dernier. On le dissout ensuite dans le benzène après l'avoir soumis à la dessication. On en dissout dans ce véhicule 5 à 10 % ou plus et on peut additionner la solution ainsi préparée de corps gras, huile, résine, etc.

Procédé de traitement du Kanaf et autres plantes textiles analogues, pour détruire les matières résineuses et agglutinantes qui en agglomèrent les fibres ainsi que les nodosités de la plante, par Blankenbourg, rep. par Fayollet. — (Br. 254780. — 14 mars 1896. — 24 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de transformer le kanaf et autres plantes fibreuses en produits textiles consistant d'abord à ramollir la plante avec de l'eau sous pression, puis à traiter par des hydrocarbures entre autres la benzine.

Description. — Pour réaliser ce mode de traitement, on soumet d'abord le *Kanaf* à l'action de l'eau bouillante pendant 1 heure 30 à 2 heures, puis on traite par la benzine dans la proportion de 25 à 30 kil. pour 3500 kil (?) de *Kanaf.* On chauffe à 40°. La chambre d'opération est hermétiquement close et le travail dure de 1 heure 1/2 à 2 heures.

Enfin pour rendre les filaments moins rugueux on humecte avec 14 p. d'océine (?) (sans doute oléïne), 1 p. de carbonate de sodium, 1 p. d'huile liquide, 140 p. d'eau.

Un autre liquide composé de :

Huile de poissons.	14 parties
Eau.	140 —

est destiné à arroser les filaments. On laisse 24 à 48 heures, puis on passe dans un appareil à ramoilir constitué par trente et une paires de rouleaux.

DIVERS

Poudre désinfectante dite : « Poudre Crilos » par Boudet, à Paris. — (Br. 253740 — 6 février 1896 — 16 mai 1896).

Objet du brevet. — Préparation d'une poudre désinfectante à base de naphtaline de poudre inerte de poudre insecticides et de phénol.

Description. — On mélange :

Naphtaline.	75 à 90 %	Spyrol Boudet (?) (Phénol)	5 à 10 %
Poudre inerte quelconque . . .	5 à 10 —	Poudre insecticide	10 —

Nouveau produit faisant peau artificielle et destiné à rendre imperméables les objets sur lesquels il est appliqué, par Pollock, rep. par Boramé. — (Br. 252540 — 17 décembre 1895 — 30 mars 1896).

Objet du brevet. — Produit composé d'une solution dans l'acétone, l'éther acétique, l'éther sulfurique, de camphre, gommelaque, mastic, matière colorante, papier.

Description. — On prend les proportions suivantes :

Acétone	300 gr	Gomme laque	50 gr.
Ether acétique	100 —	Colorant	200 —
Ether sulfurique	50 —	Papier	100 —
Camphre	100 —	Mastic en larmes	100 —

On dissout le papier dans l'acide sulfurique et le colorant dans l'acétone et on mélange les autres substances dissoutes.

Le Propriétaire-Gérant : Dʳ G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. GERBER.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Préparation simultanée de zinc et de chlore, addition au brevet n° 84579 (M. N° 11437) (1). MATTHES et WEBER, à Duisburg. — (Br. allemand M. 12850. — 5 mai 1896. — 17 septembre 1896.)

Objets du brevet. — 1°) Modification au brevet n° 84579 pour la préparation simultanée de zinc et de chlore consistant, avant d'ajouter le chlorure de calcium aux lessives du minerai grillé, à en éliminer d'abord une partie de sulfate de soude qu'elles contiennent par cristallisation à froid.

2°) Emploi de chlorure de sodium sec qu'on ajoute aux liqueurs pour en déplacer plus complètement le sulfate de soude.

Description. — Le minerai zincique soumis à un grillage chlorurant est lessivé méthodiquement. Aux liqueurs obtenues, on ajoute du sel marin jusqu'à saturation ; par refroidissement, le sel de Glauber cristallise en grande partie. Il faut donc pour éliminer le reste de l'acide sulfurique, une proportion bien moindre de chlorure de calcium que dans le procédé original.

Après avoir séparé le gypse précipité, l'oxyde de fer et autres impuretés, comme il est expliqué dans notre brevet n° 84579, la liqueur est prête pour l'électrolyse.

Procédé de préparation d'alliages du fer avec le chrome, le tungstène, le molybdène ou autres métaux analogues, THE ELECTRO-METALLURGICAL COMPANY, LIMITED, London. — (Br. allemand E, 4998. — 13 juin 1896. — 12 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alliages de fer avec le chrome, le tungstène, le molybdène, etc., consistant à enlever au fer fondu la plus grande partie de son oxygène avant d'y introduire le métal auquel on veut l'allier ; cette réduction préalable s'effectue à l'aide de l'aluminium.

Description. — L'aluminium introduit dans du fer fondu en absorbe l'oxygène ; mais il importe pour la bonne réussite de l'alliage et la supériorité de sa qualité qu'il ne contienne pas la plus petite trace d'aluminium. Aussi convient-il d'employer ce réducteur avec mesure.

Dans la masse de fer à peu près désoxygéné, on introduit le métal, chrome par exemple, qu'on veut allier, dans la proportion voulue pour la composition de l'alliage visé, avec un léger excès destiné à compenser le métal perdu par l'oxyde qu'il forme avec la petite quantité d'oxyde de fer encore existante.

On évite de la sorte les pertes notables de métal, chrome, tungstène ou molybdène, qu'on éprouve lorsqu'on allie directement l'un de ces derniers avec du fer fondu et non réduit au préalable. Lorsqu'on opère avec soin, l'alliage final ne contient pas trace d'aluminium.

Purification du fer brut, SOCIÉTÉ CIVILE D'ÉTUDES DU SYNDICAT DE L'ACIER GÉRARD, Paris. — (Br. allemand S. 9293. — 4 mars 1896. — 17 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de purification du fer ou de l'acier consistant à amener au contact du métal fondu ou à fondre en même temps que le métal un mélange de potassium ou de sodium et de chlorure de calcium.

Description. — Voir le brevet français n° 248.746. *Monit. Scientif.* brevets de 1896, p. 80.

Nouvelle méthode métallurgique, A. SINDING LARSEN à Christiania. — (Br. allemand S 9275. — 28 février 1896. — 26 octobre 1896.)

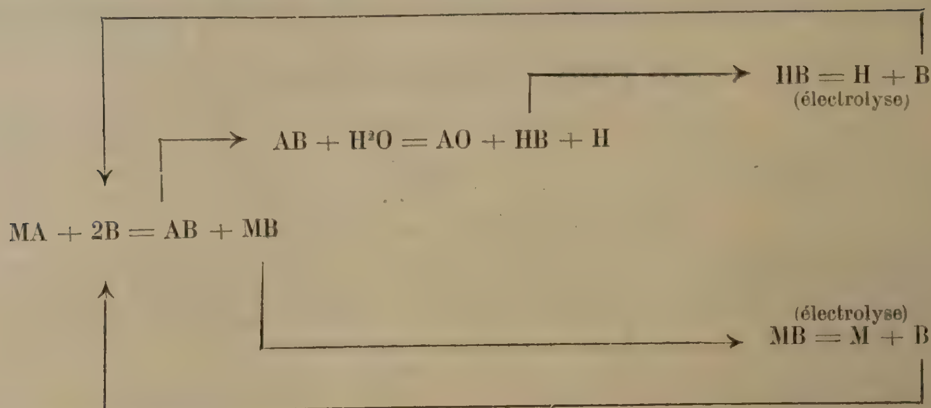
Objets du brevet. — 1°) Procédé pour l'extraction des métaux de leurs minerais où ils se trouvent combinés avec du soufre ou d'autres éléments de la famille du soufre ou du silicium, caractérisé par le traitement de ce minerai, à l'abri de l'air, avec ou sans le concours de charbon et à chaud par un élément halogéné à l'état gazeux ; le métal fournit avec celui-ci un sel soluble ou fusible que l'on amène facilement à la forme convenable pour l'électrolyse.

2°) Mode spécial d'application du procédé du § 1 consistant à tirer une partie de l'élément halogéné nécessaire de l'électrolyse du sel métallique d'une précédente opération et à utiliser d'autre part la combinaison halogénée du silicium qui se produit par l'action du chlore sur le mélange de charbon et de minerai chauffé au rouge pour former un acide halogénhydrique au contact de l'eau.

Description. — Le schéma suivant illustre le procédé dont la description très sommaire ne donne aucun détail pratique. Les appareils où se fait l'attaque du chlore ne sont pas décrits. Il serait cependant intéressant de voir comment les auteurs pratiquent industriellement cette réaction de laboratoire.

M désigne un métal.
A un élément de la famille de l'oxygène ou le silicium,
B un élément halogéné.

(1) *Monit. Scientif.* Brevets de 1896, p. 6.



Préparation de sulfure de nickel, R. W. Thompson, New-York. — (Br. allemand, T. n° 3645. — 10 janvier 1893. — 5 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sulfure de nickel pur consistant à fondre une ou plusieurs fois la fonte de nickel impure contenant les métaux étrangers habituels, en particulier le cuivre et le fer, avec des substances basiques, notamment avec un sulfure alcalin ou bien avec un sulfate ou bisulfate alcalin et du charbon. Une partie de l'alcali peut être fourni par les scories des opérations précédentes.

Les sulfures riches en nickel se retrouvent à la partie inférieure du culot tandis que la couverte est constituée par un sulfure pauvre en nickel et chargé de sulfure de fer et de cuivre.

Séparation des métaux de leurs combinaisons sulfurées. « Aktiengesellschaft für Zinkindustrie », anciennement W. Grills à Oberhausen, et M. Liebig à Neumuhl-Hamborn. — (Br. allemand A 4,815. — 2 juillet 1896. — 16 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation des métaux de leurs combinaisons sulfurées au moyen de fer liquide, consistant à opérer en vases clos de manière que les métaux volatils déplacés par le fer restent liquides sous la pression de leurs propres vapeurs et puissent être séparés par la coulée.

Description. — Dans un récipient à paroi réfractaire, on introduit le minerai en petits fragments ou mieux sous la forme de capsules à enveloppe métallique mince. On peut chauffer ce minerai avant de le charger dans l'appareil : de toute manière, on le porte une fois chargé à la température voulue pour que la réaction se passe régulièrement, au moyen de dispositifs de chauffage appropriés. On clot ensuite l'appareil et y introduit par une petite ouverture restée libre du fer fondu et fortement surchauffé. On bouche aussitôt la dernière ouverture. Le fer se combine avec le soufre du métal et celui-ci se rassemble sous la couverte moins dense de sulfure de fer à l'état de masse fondue. On laisse refroidir jusqu'au-dessous du point d'inflammation du métal et procède à la coulée.

Préparation d'éponge de fer au moyen des minerais de fer. E. Servais à Luxembourg et P. Gredt à Esch-sur-Alz. — (Br. allemand S. n° 9368. — 2 avril 1896. — 23 novembre 1896.)

Objets du brevet. Description. — 1°) Procédé pour obtenir directement l'éponge de fer au moyen des minerais, consistant à faire agir de la vapeur d'eau sur le mélange chauffé au rouge sombre du minerai avec du charbon. Dans ces conditions la réduction s'opère moins par le charbon que par les gaz formés par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon (hydrogène et oxyde de carbone à l'état naissant.) La température à laquelle le métal fondu prend naissance n'est pas suffisante pour réduire les phosphates du minerai.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à faire agir la vapeur d'eau non sur un mélange de minerai et de charbon, mais sur des couches juxtaposées de manière que la vapeur traverse d'abord la couche de charbon et que le gaz d'eau produit agisse ensuite sur le minerai.

Raffinage électrolytique du plomb. Dr R. Rossel à Wiesbaden. (Br. allemand D. 7307. — 23 janvier 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour séparer l'argent du plomb d'œuvre de l'électrolyte où les deux métaux plomb et argent sont solubles, consistant à ajouter à la liqueur des substances comme l'acide chlorhydrique ou un chlorure formant avec l'argent une combinaison insoluble alors que la combinaison correspondante de plomb est encore partiellement soluble.

Description. — L'auteur électrolyse des solutions de nitrate de plomb. Pour éviter que l'argent dissous se dépose à la cathode en même temps que le plomb, on ajoute à la solution une quantité convenable d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure. L'argent qui se dissout en même temps que le plomb se trouve aussitôt insolubilisé et se sépare en un schlamm léger à l'anode.

Procédé de séparation de mélanges métalliques par liquation. P. Langen fils à Duisburg. — (Br. allemand L n° 9594. — 14 mai 1895. — 14 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation de mélanges de métaux par liquation consistant à fondre l'alliage au sein d'une masse d'un corps en fusion, avec ou sans le concours de la pression.

Description.— On fond l'alliage (fusible à température relativement basse) sous une couche de paraf-

fine par exemple qui a été préalablement chauffée ou que l'on chauffe ensuite à une température supérieure au point de fusion du métal le plus fusible de l'alliage. On coule simultanément la paraffine et la portion fondue de l'alliage. On passe ce mélange dans une essoreuse et recueille ainsi d'un côté un alliage très enrichi en celui des métaux le plus fusible de l'alliage primitif, de l'autre côté la paraffine qui est employée à d'ultérieures opérations.

Extraction de métaux, Siemens et Halske, Berlin. — (Br. allemand S. n° 9351. — 27 mars 1896. — 24 décembre 1896.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé d'extraction de métaux des minerais pyritiques naturels consistant à traiter ceux ci à la température ordinaire par du chlore et à dissoudre les chlorures formés. Le chlorage s'effectue à sec sur le minerai finement pulvérisé ; on extrait ensuite à l'eau pure ou additionnée d'acide chlorhydrique, de sel marin de chlorure de calcium ou de tout autre sel approprié.

2°) Séparation des métaux entrés en dissolution par application du procédé du § 1 en différents groupes par le choix convenable de la liqueur de lixiviation qui peut dissoudre certains chlorures ou par l'emploi de quantités mesurées de dissolvant qui, en dehors des acides ou sels cités peut contenir encore de l'acide tartrique.

3°) Electrolyse des liqueurs obtenues par application des procédés indiqués au §§ 1 et 2, avec des dispositifs, des appareils, permettant de récupérer le chlore et addition éventuelle à l'électrolyte de nouvelles quantités de chlorure (de sodium, calcium, d'acide chlorhydrique etc.), de façon à récupérer la totalité du chlore employé à l'attaque du minerai sans cependant épuiser en totalité le chlore de l'electrolyte.

Prodédé de traitement de mélanges de sulfures métalliques, Fr. P. Dewey, à Washington (États-Unis.) — (Br. américain 561544. — 2 juin 1896. — (Chem. Ztg.)

Le procédé a pour objet le traitement de mélanges de sulfures de cuivre d'argent. On attaque les sulfures par l'acide sulfurique concentré et chaud, ajoute de l'eau et de nouvelles quantités de sulfure. On sépare la solution de sulfate de cuivre dans le résidu où s'est rassemblé tout l'argent et l'on reprend celui-ci par l'acide sulfurique concentré et chaud. L'argent se transforme en sulfate et, en lessivant le produit, on sépare ce sel d'avec le résidu insoluble de substances sans valeur.

Nouveaux alliages. W. Kaufmann, à Prague. — (Br. anglais n° 2278 du 1er février 1895 (*ibid.*)

Le carbure de silicium commercial (*carborundum*), peut être employé comme produit d'affinage de certains métaux ou pour former des alliages. Il offre notamment de l'intérêt dans la fabrication des fers, fontes et aciers ; mais il permet aussi de modifier les propriétés de certains alliages usuels contenant les métaux : cuivre, étain, plomb, aluminium, nickel, etc.

Procédé de fabrication d'alliages. Société « Néo-métallurgie », Marbeau, Chaplet et Cie, à Paris. — (Br. anglais n° 7847. — 19 avril 1895.)

Les alliages contenant un ou plusieurs constituants difficilement fusibles comme le chrome, le tungstène, le molybdène ou autres analogues, le métal plus fusible étant par exemple le nickel, cobalt, manganèse, fer, cuivre ou aluminium, s'obtiennent en traitant au four électrique un mélange du métal relativement fusible avec l'oxyde du métal réfractaire mélangé de charbon.

On peut aussi traiter par l'arc un mélange des oxydes et de charbon ou un mélange des métaux à l'état pulvérulent.

Le but qu'on se propose n'est pas d'obtenir des alliages directement applicables, mais des matières premières relativement riches en métal peu fusible qu'on emploie à la préparation ultérieure d'alliages industriels.

Préparation d'acier ou de ferro-nickel. N. Mac Connell, à Munhall (Pensylvanie).— (Br. anglais 7575. — 16 avril 1895.)

On ajoute de l'oxyde de nickel à un bain de fer ou d'acier en fusion Il est avantageux d'employer l'oxyde en poudre fine et mélangé à du charbon et de la limaille de fer. On peut aussi charger sur une sole le mélange d'oxyde et de charbon, entasser du fer en menus riblons, puis en gros blocs, et envoyer les gaz du foyer sur la charge. Avec ce dispositif, la poudre fine de charbon et d'oxyde de nickel n'est pas entraînée avec les produits de combustion.

Perfectionnement à la préparation des alliages de fer et de chrome, The Electro-metallurgical Company Limited, » London. — (Br. américain 567757.— 8 juillet 1896. (Chem. Ztg.)

Objet du brevet. — Perfectionnement à la préparation des alliages de fer ou d'acier avec le chrome ou d'autres métaux peu fusibles comme le molybdène ou le tungstène, consistant à désoxyder au préalable le bain de fer ou d'acier par une proportion d'aluminium telle que ce dernier métal se métamorphose totalement en alumine sans qu'il en reste trace dans l'alliage.

Description. — Voir plus haut le brevet allemand de la même Compagnie. Voir également le brevet anglais, *Moniteur scientifique*, brevets de 1896, p. 163 qui précède les patentes actuelles.

Perfectionnement à la préparation du fer et de l'acier, H. G. S. Dyer, Elswick Works à Newcastle-on-Tyne. — (Br. anglais 9081 du 7 mai 1895. — (*ibid.*)

Pour faciliter la séparation du soufre lors du traitement Bessemer, Thomas, ou autres de même genre, on laisse se refroidir le métal jusqu'à la température où le soufre s'unit de préférence au manganèse (?) Le sulfure de manganèse passe dans les scories. On ne coule le métal qu'après qu'il est resté un certain temps à la température où s'effectue cette réaction.

Séparateur magnétique, J. Wenstrœm à Arboga, Suède. — (Br. suédois n° 7160. — 24 décembre 1894. — (*ibid.*)

L'appareil se compose d'un cylindre tournant, légèrement incliné, dont les parois sont formées de

tiges de fer parallèles à l'axe et isolées les unes des autres. Les tiges sont couplées deux à deux avec les pôles d'aimants en fer à cheval, disposés extérieurement de manière que tous les pôles positifs s'appliquent sur l'une des tiges, tous les négatifs sur la tige suivante. Cette disposition permet de traiter des matériaux concassés en fragments assez grossiers. En effet, les fragments un peu forts s'appliquent contre deux barres consécutives dont l'aimantation suffit à les retenir. Dans les dispositifs employés jusqu'ici on ne pouvait traiter que des matériaux en poudre assez fine.

Traitement de minerais d'antimoine aurifères, J. J. Christmas, Adélaïde (Australie.) (Br. anglais nº 10399, — 27 mai 1895. — (*ibid*).

Le procédé consiste en une sorte de pattinsonage de l'antimoine aurifère au moyen du plomb. Dans le bain d'antimoine fondu on jette une certaine quantité de plomb et agite l'alliage qu'on laisse ensuite refroidir. On trouve au fond du culot une partie du plomb contenant la totalité de l'or que l'on isole par coupellation.

Procédé d'extraction de l'or, B. C. Hinman à New-York. — (Br. américain 569334. — 13 octobre 1896. (*ibid*).

On attaque les minerais aurifères par le chlorure de brome. Une partie de ce dernier est mise en liberté : on la fixe en faisant arriver du chlore dans la liqueur. Lorsque l'attaque est achevée on sépare le chlorure en chauffant la liqueur et condensant les vapeurs halogénées qui s'en dégagent. Quant au chlorure d'or entré en dissolution, on en sépare le métal précieux par un des procédés connus.

Nouveaux alliages métalliques. J. C. Bull et R. E. M. Lagervall à Londres. — (Br. anglais nº 10671. — 29 mai 1895.) — (*ibid*).

La dureté et les qualités des alliages antifriction à base de plomb, étain, antimoine, etc., sont modifiées par l'adjonction d'une petite quantité de mercure. Pour fabriquer ces alliages, on commence par amalgamer du plomb ou de l'étain et l'on dissout ces amalgames dans le reste du métal blanc fondu.

Procédé d'extraction des métaux nobles. E. Fischer, E. Klein et F. Mahlstedt à Breslau. — (Br. anglais 11072. — 5 juin 1895.)

Perfectionnoment (?) au procédé par amalgamation consistant à employer au lieu de mercure un amalgame de mercure et de plomb. On ajoute de temps à autre au mélange d'amalgamation un réactif oxydant comme du manganate ou permanganate alcalin.

Procédé de préparation d'un alliage ou combinaison métallique, Ch. M. Hall à Oberlin (Ohio). — (Br. américain 570 014. — 27 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un alliage ou combinaison (?) de cuivre, bore et d'un métal du groupe du fer.

Description. — On fond un mélange intime de cuivre métallique, d'acide borique, d'oxyde de fer et de charbon. On ajoute éventuellement une certaine quantité de borax. La combinaison ne se produit qu'à température élevée. On peut lui allier encore du zinc en ajoutant une proportion convenable de ce métal à la combinaison précédente fondue et convenablement refroidie.

Procédé pour isoler l'or des liqueurs d'extraction des minerais aurifères, M. Crawford à Colorado-Springs (Connecticut). — (Br anglais 13537. — 13 juillet 1895.)

Du charbon de bois en menus fragments est imprégné de solutions de sulfates métalliques, sulfates de fer, cuivre, zinc, aluminium, séché, calciné au rouge, puis éteint.

On dispose des couches de charbon ainsi préparé dans des caisses à travers lesquelles on fait circuler les liqueurs contenant de l'or ou d'autres métaux précieux ; ceux-ci sont retenus par le charbon métallisé.

Soudure pour l'aluminium. G. Hammond à Mulberry (Californie). — (Br. américain 572 200. — 1er décembre 1896.) (Chem. Ztg.)

Cette soudure se compose de :

Zinc	3 parties.
Aluminium	4 »
Etain	30 »

ELECTROTECHNIQUE

Séparation électrolytique du zinc. « The sulphide corporation » (Ashcroft Process) Limited. — Londres. — (Br. allemand S. 9671. — 4 août 1896. — 15 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation électrolytique du zinc évitant toutes les irrégularités et les dépôts de métal spongieux, consistant à employer comme électrolyte l'oxychlorure ou l'oxysulfate de zinc. — La solution zincique contenant l'oxysel est obtenue directement au moyen de la blende ou d'un mélange de blende et de galène.

Description. — La liqueur soumise à la décomposition galvanique doit, pour produire un métal bien homogène et cohérent, contenir une certaine proportion de zinc à l'état d'oxysel, oxychlorure ou sulfate. Pour préparer un semblable bain, on traite les solutions de chlorure ou de sulfate, obtenues par le traitement des minerais zinciques et après une épuration préalable, par de l'oxyde de zinc seul ou mélangé de sulfate ou de chlorure. L'opération se fait à chaud dans un appareil à agitateur.

La liqueur électrolysée donne un dépôt de zinc métallique dense et cohérent, tandis que l'acide qui apparaît au pôle positif est aussitôt fixé par l'oxysel pour former un sel neutre. Aussitôt que le sel basique a disparu ou à peu près, on sature à nouveau l'electrolyte d'oxyde de zinc, et ainsi de suite. Il est avantageux de maintenir toujours la liqueur à température assez élevée.

Purification des lessives ammoniacales de zinc, Dr BURGHARDT à Manchester et G. RIGG à Ewles (Br. allemand B. 19139. — 27 mai 1896. — 5 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de purification des lessives ammoniacales de zinc, destinées à l'électrolyse au moyen d'anodes insolubles, consistant à les traiter par l'hydroxyde d'étain.

Description. — Aux lessives chauffées à 40° C environ, on ajoute 1 partie °/₀ d'hydrate d'oxyde d'étain obtenu en oxydant l'étain métallique par l'acide nitrique. On maintient la liqueur en continuelle agitation. Au bout d'une heure environ, tout le fer est précipité à l'état d'oxyde. On laisse reposer et décante la liqueur claire dans un autre récipient. Lorsqu'on opère sur des lessives ne contenant point de cuivre, ce traitement suffit pour donner une liqueur directement électrolysable ; on la maintient à la température de 40-50° et électrolyse dans des bacs en bois.

Si le minerai traité contenait du cuivre, on élimine ce métal en traitant l'électrolyte par du zinc ou des plaques de zinc et des plaques d'étain qui agissent comme élément galvanique et provoquent le dépôt du cuivre.

Procédé de préparation directe de sels ou oxydes insolubles au moyen de l'électrolyse, CARL LUCKOW à Kœln Deutz. — (Br. allemand L. n° 9236. — 3 décembre 1894. — 16 novembre 1896.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation de sels ou d'oxydes métalliques insolubles ou peu solubles dans les liqueurs neutres, légèrement acidulées ou alcalines consistant à électrolyser des liqueurs d'une telle composition que leurs constituants s'y trouvent à l'état de dissociation hydrolytique ou, à la fois, électrolytique et hydrolytique. L'anode est constituée par le métal dont on veut obtenir le sel ou l'oxyde, et le bain est maintenu de composition constante par des additions convenablement espacées de réactifs neutralisants.

2°) Application du procédé du § 1 à la préparation de peroxyde de plomb consistant à soumettre à l'électrolyse entre des plaques de plomb une dissolution de sulfate et de chlorate de sodium, au contact de l'air, la réaction étant faiblement acide, avec une densité de courant de 0,2 amp. par décimètre carré d'électrode.

3°) Application du procédé à la fabrication de blanc de plomb consistant à électrolyser entre des plaques de plomb un mélange de chlorate et de carbonate de sodium auquel on ajoute de l'eau et de l'acide carbonique, en maintenant la liqueur faiblement alcaline, avec une densité de courant de 0.5 amp. par décimètre carré.

4°) Application du procédé du § 1 à la fabrication de chromate neutre de plomb consistant à électrolyser entre des plaques de plomb un mélange de chlorate et de chromate de sodium, avec addition d'eau et d'acide chromique, en maintenant la réaction neutre et avec une densité de courant de 0,5 amp.

5°) Application du procédé du § 1 à la préparation de dichromate de plomb consistant à électrolyser un mélange de chlorate et de dichromate de sodium, entre plaques de plomb, avec addition d'eau et d'acide chromique, en maintenant la réaction faiblement acide, densité de courant 0,5 amp. par décimètre carré.

6°) Préparation d'oxyde de cuivre par application du procédé du § 1 consistant à électrolyser comme ci-dessus une solution mixte de borate et de chlorure de sodium, entre électrodes de cuivre, en présence d'eau et d'air ; réaction alcaline faible ; densité de courant, environ 0,5 amp. par décimètre carré.

7°) Préparation de carbonate basique de cuivre par application du procédé du § 1 consistant à électrolyser, entre électrodes de cuivre, un bain contenant du chlorure et du carbonate de sodium, auquel on ajoute de l'eau et du gaz carbonique, en maintenant la réaction faiblement alcaline et avec une densité de courant d'environ 0,5 amp.

8°) Préparation de phosphate basique de cuivre par les mêmes moyens généraux, en employant comme électrodes des plaques de cuivre, comme électrolyte un mélange de phosphate et de chlorate de sodium, opérant au contact de l'air et ajoutant de l'eau et de l'acide phosphorique. Réaction alcaline faible et densité de courant d'environ 0,5 amp. par décimètre carré.

Procédé de préparation électrolytique de plaques d'accumulateurs. 2e addition au brevet n° 87430. Dr LUDWIG HOEPFNER. Berlin. — (Br. allemand H. 17603. — 22 juillet 1896. — 14 décembre 1896.)

Objets du brevet. — 1°) Modification au procédé du brevet n° 87 430 (H. 16.090. — Voir brevets 1896, p. 68.) consistant à faire varier graduellement la densité du courant, la température ou la concentration de l'électrolyte, en un mot les conditions de l'électrolyse pour obtenir un métal constamment cohérent (ni feuilleté, ni pulvérulent) mais dont la densité varie cependant de l'intérieur à l'extérieur, dans le but d'obtenir des plaques d'accumulateurs dont la surface soit plus poreuse que le cœur.

2°) Application du procédé du § 1 à la préparation de plaques dont le noyau est formé de plomb dur, de charbon de cornues ou toute autre substance appropriée que l'on revêt de plomb métallique d'abord très compact, puis de plus en plus poreux.

Description. — Si l'on provoque un dépôt électrolytique de plomb en faisant varier peu à peu ou par degrés la densité du courant ou bien, si, tout en maintenant la même densité de courant, on abaisse la température de l'électrolyte, sans cependant atteindre les limites où le plomb commencerait à se séparer à l'état de mousse ou d'éponge, on obtient des plaques contenant le métal sous une forme d'autant plus oxydable que la couche envisagée est plus superficielle.

Pour la préparation des plaques courantes d'accumulateurs, on peut se contenter de recouvrir une plaque de plomb dur, de charbon, de métal inoxydable etc., d'une couche de plomb électrolytique, en réglant les conditions du courant, la densité par exemple, de manière à se trouver un peu au-dessus de la limite à laquelle commencerait à se déposer du plomb non cohérent (feuilleté.)

Extraction de l'argent des schlamms argentifères déposés aux anodes. E. HASSE à Friedrichshutte, Silésie. — (Br. allemand H. 17474. — 22 juin 1896. — 14 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour extraire l'argent des schlamms argentifères d'électrolyse, consistant

à calciner ces schlamms en présence d'acide sulfurique ou de sulfates métalliques et à lessiver le produit de la calcination pour en extraire l'argent à l'état de sulfate.

Description. — Lorsqu'on chauffe pendant quelques instants au rouge des schlamms argentifères contenant des sulfates, l'argent qu'ils contiennent se combine à l'acide sulfurique. Lorsque les boues traitées contiennent une quantité suffisante de sulfate, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique ou un de ses sels. Dans le cas contraire, on y mélange un sulfate métallique (de zinc, cuivre, fer, etc.). Le produit de la calcination est lessivé à l'eau et l'argent est déplacé de la solution de son sulfate par un précipitant quelconque.

Composition dépolarisante pour éléments galvaniques, Dr Friedr. Mayer à Kalk près Cologne. (Br. allemand M. n° 12914. — 22 mai 1896. — 31 décembre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Compositions dépolarisantes pour éléments galvaniques consistant en mélanges de produits d'addition d'éléments halogénés avec l'hexaméthylène tétramine qu'on dilue au moyen de substances poreuses comme la poudre de charbon, le bioxyde de manganèse, l'argile, la terre d'infusoires, etc.

2°) Procédé de préparation de compositions de la nature de celles visées par le § 1 consistant à mélanger directement les produits d'addition de l'hexaméthylène tétramine avec les substances inertes précitées ; ou bien imprégner ces substances avec des dissolutions d'hexaméthylène tétramine et à faire agir ensuite l'élément halogéné, soit à l'état de gaz ou de vapeur, soit en dissolution, soit encore à l'état naissant sous l'influence électrolytique.

Description. — N'apporte aucun éclaircissement complémentaire touchant le mode de préparation de ces mélanges dépolarisants. Ceux-ci se prêteraient au dire de l'auteur à l'établissement de piles à débit extraordinairement constant.

Perfectionnement aux anodes insolubles pour électrolyse. F. Staerner à Christiania. — (Br. norwégien n° 4698. — 23 décembre 1895.) (Chem. Ztg.)

Les anodes en question sont constituées par une plaque de charbon contre laquelle est appliquée au moyen d'un agglutinant isolant, poix, gutta-percha, gomme laque, une feuille de platine extrêmement mince (épaisseur de 1/2 à 1 centième de millimètre.)

Fabrication d'acide sulfurique concentré par électrolyse, L. Wacker à Munich. — (Br. anglais n° 3183 du 13 février 1895.)

Ce brevet décrit le même procédé que les deux patentes allemandes dont nous avons rendu compte : 1895 brevets pp. 135 et 136.

Piles sèches primaires et secondaires. Madame M. Hellesen née Barnekow à Frederiksberg. — (Br. danois n° 600. — 30 août 1895.) (Chem. Ztg.)

Emploi de substances organiques, inattaquables par les réactifs excitateurs, comme absorbant de l'électrolyte. En employant par exemple la gomme adragante, celle-ci gonfle, forme gelée et assure un parfait contact avec l'électrode.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour isoler l'hydrate ou le nitrate de thorium des minerais thoriques. Dr Bernh. Rosmann à Charlottenburg. — (Br. allemand K. 13.528. — 30 décembre 1895. — 1er octobre 1896.)

Objets du brevet. — Procédé d'extraction de la thorine de ses minerais, sous forme d'hydrate ou de nitrate consistant, après avoir séparé à l'état de sulfate la plus grande partie de l'oxyde de didyme de la lessive brute, à précipiter l'hydrate de thorium en ajoutant à la liqueur contenant des sels de lanthane, didyme, cérium et thorium du citrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'eau oxygénée.

Description. — La lessive obtenue en extrayant à l'eau le produit de l'attaque sulfurique de la monazite contient les terres à l'état de sulfates et de phosphates.

On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, redissout le précipité au moyen d'acide chlorhydrique et traite par l'hydrogène sulfuré. Après 24 heures, la plus grande partie du sel et didyme s'est séparée sous forme cristalline en même temps qu'un dépôt composé essentiellement de sulfure d'étain et de phosphates de fer et d'alumine.

Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par ébullition, on laisse refroidir et ajoute une dose déterminée d'eau oxygénée en même temps qu'une dissolution acide de citrate d'ammoniaque et finalement une quantité d'ammoniaque suffisante pour provoquer un précipité permanent. Celui-ci est constitué par du phosphate et de l'hydrate de thorium et ne contient que des traces de cérium et de didyme. Il est en flocons assez denses, faciles à filtrer et à laver, et se dissout sans résidu dans l'acide nitrique.

Pour en éliminer l'acide phosphorique, on peut soit précipiter la thorine de la solution nitrique par un oxalate, calciner et reprendre par l'acide nitrique ; ou attaquer le mélange de phosphate et l'hydrate par l'acide acétique étendu qui ne dissout que le dernier.

Pour séparer du sel de thorium brut les traces de terres étrangères, on traite à nouveau la solution du nitrate par le citrate d'ammoniaque, l'ammoniaque et l'eau oxygénée.

Perfectionnement à la préparation de l'acide sulfurique, addition au brevet n° 88368. Frederik Benker, à Clichy. près Paris. — (Br. allemand, B n° 17799. — 24 juin 1895. — 28 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Mode d'application du procédé du brevet n° 88368 (Brevets du *Moniteur Scientifique* 1896, p. 21 et 1895, p. 818), caractérisé par l'injection dans la chambre de queue, d'acide sulfureux servant à réduire l'acide hyponitrique en acide nitreux, consistant à emprunter l'acide sulfureux aux gaz de la moitié antérieure de la chambre principale, gaz qui contiennent une quantité suffisante d'acide sulfureux.

Description. — Au lieu d'employer pour réduire les composés hyponitriques, qui existent encore dans la chambre de queue, de l'acide sulfureux provenant directement du four à pyrites, on se sert de gaz empruntés à la chambre principale, encore assez riches en acide sulfureux pour le but à atteindre, mais assez dilués pour que la masse à employer soit plus facile à mesurer ; la plus grande quantité de gaz à injecter détermine dans la chambre de queue un remous favorable au mélange des gaz oxydants et réducteurs. En même temps qu'il se forme dans cette chambre une nouvelle quantité d'acide sulfurique, les vapeurs hypoazotiques sont réduites et il ne pénètre dans le Gay-Lussac que de l'acide nitreux qui s'absorbe en totalité. La couleur rougeâtre des gaz échappés disparaît à coup sûr.

Pour l'application du procédé il suffit de mettre en communication la partie antérieure de la chambre principale avec la chambre de queue par l'intermédiaire d'une tuyauterie sur le trajet de laquelle est disposé un injecteur.

Procédé de traitement des scories de métallurgie du plomb, Dr Fr. Deux, à Langelsheim (Harz) Br. allemand, D. no 7050. — 1er août 1895. — 8 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des scories de métallurgie du plomb, consistant à traiter ces scories finement moulues par l'acide chlorhydrique, à griller le résidu de cette extraction et à le reprendre à nouveau par un acide.

Description. — Pour extraire des scories de plomb les métaux utilisables qu'elles contiennent, on traite ces scories finement moulues par l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Une faible partie seulement des dits métaux se dissout par ce premier traitement en même temps que de l'oxyde de fer provenant de la désagrégation des ferrosilicates.

Après lavage on soumet le résidu à un grillage. La masse grillée, attaquée à nouveau par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, lui cède la plus grande partie des métaux utiles accompagnant le plomb (bismuth, thallium).

Fabrication du carbure de calcium, Th. L. Willson à New-York. — (Br. allemand, W. no 10662. — 4 février 1895. — 15 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du carbure de calcium consistant à soumettre le mélange intime de coke et de chaux finement pulvérisés à l'action de l'arc produit par une dynamo à courants alternatifs.

Description. — On mélange intimement trente-cinq parties environ de coke et soixante-cinq parties de chaux vive en poudres fines. Dans un four électrique approprié, on soumet ce mélange à l'action de l'arc produit par une machine à courants alternatifs.

Fabrication de l'ammoniaque au moyen des vinasses de betterave, F. O. Matthiesen à New-York. (Br. allemand, M. 11556. — 20 février 1895. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Perfectionnement au procédé d'extraction de l'ammoniaque des salins de betterave, d'après notre brevet no 86400 (voyez brevets du *Moniteur* 1896, p. 166) consistant à ajouter aux vinasses un aluminate alcalin ou alcalino terreux tout formé.

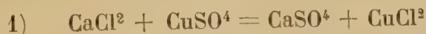
2°) Transformation des vinasses en une masse solide par addition de quantités convenables d'aluminate alcalin ou alcalino terreux mélangé à de l'alumine, oxyde, hydroxyde, silicate, sels d'aluminium, en telles proportions que l'alcali des vinasses se retrouve après la calcination sous la forme d'aluminate.

Procédé pour fabriquer de l'acide chlorhydrique au moyen des lessives de chlorure de calcium, K. Jung et B. Steuer à Bielitz (Autriche). — (Br. allemand, J. 4008. — 20 juin 1896. — 5 novembre 1896.)

Objet du brevet. – 1°) Procédé pour extraire l'acide chlorhydrique des lessives de chlorure de calcium, notamment des lessives résiduelles de la soude à l'ammoniaque, consistant à décomposer ces lessives par le sulfate de cuivre. Le chlorure résultant de la double décomposition est traité par l'hydrogène sulfuré. Ce dernier est obtenu par réduction du sulfate formé par la première réaction que l'on calcine avec du charbon, et traitement du sulfure par le procédé de Chance.

2°) Récupération du sulfate de cuivre par oxydation du sulfure obtenu suivant le § 1.

Description. — En traitant les lessives de chlorure de calcium par le sulfate de cuivre, on donne lieu à la réaction :



$$1) \quad CaCl^2 + CuSO^4 = CaSO^4 + CuCl^2$$

On sépare le plâtre d'avec la dissolution de chlorure cuivrique et traite celle-ci par l'hydrogène sulfuré. On a :



$$2) \quad CuCl^2 + H^2S = CuS + 2HCl.$$

Le sulfure de cuivre peut être réoxydé et transformé à nouveau en sulfate par simple exposition à l'air :



$$3) \quad CuS + O^4 = CuSO^4.$$

Le sulfate ainsi récupéré sert au traitement de nouvelles quantités de chlorure de calcium.

L'hydrogène sulfuré employé dans la réaction 2 est obtenu en traitant le sulfure de calcium (produit par réduction du sulfate de l'opération 1 au moyen du charbon) par le gaz carbonique de la réaction 4.



$$4) \quad CaSO^4 + C^2 = CaS + 2CO^2.$$

Procédé très exact en théorie, mais qui n'est pas, à coup sûr, la solution pratique de l'extraction de l'acide chlorhydrique du chlorure da calcium.

Préparation d'acide carbonique, M. Treitel et O. Alius à Berlin. — (Br. allemand, T. 4415. — 20 février 1895. — 12 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide carbonique et d'autres gaz susceptibles d'être absorbés à froid par un liquide dont on les dégage de nouveau par la chaleur, consistant à soumettre le liquide absorbant à une circulation continue dans des appareils permettant d'extraire d'une part le gaz absorbé tandis que le liquide retourne dans le saturateur pour se charger de nouvelles quantités de gaz.

Description. — Peu compréhensible. D'ailleurs le principe invoqué dans ce brevet a déjà été maintes fois appliqué.

Préparation de cyanures au moyen de sulfocyanures, « The United Alkali C°, Limited » Liverpool. — (Br. allemand, U n° 1088. — 16 décembre 1895. — 16 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Transformation des sulfocyanures en cyanures par l'action de l'acide nitrique. La solution de sulfocyanure à 20-30 % est envoyée en mince filet, en même temps qu'une quantité correspondante d'acide nitrique dans de l'eau-mère d'une précédente opération chauffée dans un appareil clos. Le produit de la réaction, après qu'on y a détruit par addition d'eau chaude l'acide nitreux ou hyponitrique qu'elle peut contenir, est refroidi et neutralisé par un alcali ; le bioxyde d'azote qui se dégage est réoxydé en acide nitrique dans un appareil approprié.

Description. — On emploie des lessives de sulfocyanure de sodium ou de calcium contenant 20 à 30 % de sel sec. Dans un appareil hermétiquement clos, on chauffe de l'eau ou mieux de l'eau-mère d'une précédente opération presqu'à la tempéraure de l'ébullition (environ 96° C.). L'appareil est muni d'un agitateur qu'on met en mouvement ; on y fait couler d'une part la solution de sulfocyanure et d'autre part de l'acide nitrique dont on règle l'afflux de manière que l'oxydant existe à tous moments en léger excès. Le soufre du sulfocyanure s'oxyde à l'état d'acide sulfurique tandis que le cyanogène se dégage sous forme d'acide cyanhydrique. Il convient d'opérer autant que possible à l'abri de l'air et d'éviter dans les réactifs mis en œuvre la présence de chlorures. Les gaz et vapeurs qui se dégagent sont dirigés à travers un scrubber où elles rencontrent de l'eau chauffée à 80° environ qui retient l'acide nitreux.

Le mélange qui échappe à ce premier épurateur est composé de vapeur d'eau, d'oxyde d'azote, de gaz carbonique et d'acide cyanhydrique. On le dirige, après refroidissement, dans un appareil à absorption contenant dans un premier compartiment de l'eau froide qui retient la plus grande partie de l'acide cyanhydrique et laisse passer le gaz carbonique et l'oxyde d'azote. Un second saturateur, contenant un lait de chaux, retient le reste de l'acide cyanhydrique et l'acide carbonique.

La solution de cyanure de calcium, séparée par le filtre d'avec le carbonate, est transformée en cyanure alcalin par double décomposition. Le gaz échappé au saturateur alcalin est de l'oxyde d'azote, que l'on traite par les procédés connus, au moyen d'air et de vapeur d'eau, pour récupération d'acide nitrique.

La solution d'acide cyanhydrique condensée dans la première partie de l'appareil est neutralisée par une base alcaline et la solution de cyanure est évaporée à sec. On peut l'utiliser d'ailleurs pour la préparation d'acide cyanhydrique ou de ferrocyanures.

Préparation d'une nouvelle terre rare (oxyde de Cosmium), Dr Bernh-Rosmann à Charlotteuburg. — (Br. allemand, K. n° 14067. — 9 juin 1896. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'une nouvelle terre rare dénommée oxyde de Cosmium. On peut isoler cette terre soit en attaquant la monazite ou la cérite par l'acide sulfurique pour obtenir des sulfates de cérium, didyme et Cosmium ; soit en traitant les lessives brutes de traitement de ces minerais, après séparation de l'hydrate de thorium, par l'acide oxalique qui provoque la précipitation d'oxalates de cérium, didyme et Cosmium.

De ces liqueurs complexes on déplace les oxydes de Cérium, didyme, par l'eau oxygénée en solution acide, puis l'oxyde de Cosmium par le même réactif en liqueur ammoniacale.

Pour la purification de ce nouvel oxyde, sa transformation en nitrate et la séparation de l'oxyde de Néocosmium qui l'accompagne, voir la demande de brevet suivante.

Préparation d'une nouvelle terre rare (oxyde de néocosmium.) Addition à la demande de bre ve K. n° 14967, Dr Bernh. Rosmann à Charlottenburg. — (Br. allemand, K. 14236. — 25 juillet 1896. — 26 novembre 1896).

Objet du brevet — Procédé pour isoler des terres de la cérite ou de la monazite une nouvelle terre rare dite oxyde de Néocosmium.

Description. — Le traitement décrit dans la demande de brevet précédente fournit soit par la voie des sulfates, soit par l'intermédiaire des oxalates un précipité final qui contient les oxydes de Cosmium et de néocosmium. On transforme ceux-ci en oxalates que l'on soumet à la calcination. On reprend les oxydes par l'acide sulfurique ou nitrique et déplace par l'eau oxygénée, en liqueur acide, un oxyde coloré en jaune que nous dénommous oxyde de Néocosmium (?) — L'oxyde de Cosmium se sépare lorsqu'on traite l'eau-mère par l'eau oxygénée et l'ammoniaque.

Procédé de préparation électrolytique de sels de l'acide percarbonique, Dr C. J. Coustam, Dr A. Von Hansen à Zurich et « Aluminium-Industrie Aktien Gesellschaft » à Neuhausen (Suisse). — (Br. allemand, C. n° 6302. — 15 août 1896. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de percarbonate consistant à électrolyser des solutions de carbonates d'alcalis fixes, ou d'ammoniaque maintenues à basse température.

Description. — Dans un vase de verre plongeant dans une liqueur refroidie à — 16° environ nous électrolysons une solution saturée de carbonate de potassium dont la température est maintenue à 10°

au-dessous de 0. Un vase en terre poreux sert de diaphragme. La cathode est formée par une lame de platine, l'anode par une lame ou une spirale de fil du même métal. Nous électrolysons avec un courant de 3 amp., tension environ 5 volts, en réglant la résistance de telle façon qu'il n'y ait pas élévation de température du liquide.

Après quelque temps, il se sépare dans la cellule positive un sel amorphe, de couleur bleutée, qu'il convient d'exprimer et sécher rapidement, à cause de l'action décomposante de l'eau à la température ordinaire. Le sel ainsi obtenu est le percarbonate de potassium mélangé de plus ou moins de carbonate et de bicarbonate.

Procédé de fabrication du verre soluble, Dr H. PROPFE à Mannheim. Addition au brevet, n° 89776 (P. 7913, brevets 1896, p. 179). — (Br. allemand, P. 8220. — 2 juin 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — 1° Modification au procédé du brevet principal pour la fabrication de verre soluble consistant à mélanger avec le sable et l'acide sulfurique du salpètre au lieu de sel marin ; il se dégage de l'acide nitrique tandis que le résidu, calciné avec du charbon, se transforme en silicate soluble.

2° Autre manière de procéder consistant à mélanger à la charge du § 1, un hydrocarbure, de manière à obtenir l'acide nitrique sous la forme de carbure nitré.

Description. — On fait un mélange intime de :

Sable	100 parties
Salpètre	85 —
Naphtaline	128 —

Dans la masse bien pulvérisée, on fait arriver lentement l'acide sulfurique, de manière que la température ne s'élève pas au-delà des limites raisonnables pour la production de la nitronaphtaline.

Par le refroidissement, celle-ci se concrète en une masse solide ; on la sépare, mélange le résidu avec du charbon et calcine.

On obtient de la même manière du nitrobenzène en chargeant :

Sable	100 parties
Salpètre	85 —
Benzène	76 —

On sépare le nitrobenzène formé par entraînement à la vapeur d'eau ou par tout autre moyen.

Procédé de fabrication du verre soluble, (Addition à la demande, n° 89776.) (P. 7913, *loc. cit.*) Dr HEINR. PROPFE. MANNHEIM. (Br. allemand, P. 8221. — 2 juin 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal consistant à ajouter à la charge l'alcali nécessaire sous la forme d'un mélange de salpètre et de sel marin qui, sous l'action de l'acide sulfurique dégage du chlore que l'on recueille et emploie à tel usage qu'il échet, après quoi le résidu est calciné avec du charbon pour donner le silicate.

Description. — N'ajoute aucun détail utile aux indications de l'exposé.

Fabrication de cyanures et de sulfocyanures, J. FINLAY à Johannesburg (Sud-Afrique). — (Br. allemand, F. n° 8604. — 7 octobre 1895. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de cyanures et sulfocyanures consistant à calciner une base, alcali, terre alcaline ou un de leurs sels avec du charbon, à une température de 1000° environ, dans une atmosphère privée d'oxygène et formée principalement d'azote et de gaz sulfureux.

2°) En envoyant dans la solution de cyanure et sulfocyanure obtenue suivant le § 1 un mélange d'azote et d'acide carbonique (air désoxydé par le charbon) après addition d'un oxydant à la liqueur, on en déplace de l'acide cyanhydrique.

3°) Emploi comme alcali du carbonate de baryum qui, traité suivant le § 2 donne du carbonate insoluble et de l'acide cyanhydrique qui, entraîné par l'azote vient se condenser dans un saturateur contenant de la soude caustique.

Description. — On chauffe à 1000° environ un mélange à parties égales de charbon et d'alcali caustique ou carbonate, notamment de carbonate de baryum. On envoie sur la masse incandescente un mélange d'azote et de gaz sulfureux obtenu par la combustion du soufre dans un courant d'air.

La calcination achevée, on laisse refroidir et lessive à l'eau qui dissout du cyanure, du sulfocyanure et de l'hydrate de baryum. Après addition d'une quantité convenable d'oxydant, on envoie dans cette liqueur bouillante un mélange d'azote et de gaz carbonique, obtenu par la combustion de charbon dans un courant d'air.

La baryte se sépare sous forme de carbonate tandis que l'acide cyanhydrique déplacé est entraîné par le courant gazeux ; on le condense dans un réfrigérant maintenu à la température 4-5°C. pour le combiner avec un alcali caustique. En même temps le sulfocyanure se décompose en fournissant de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfureux. Ce dernier est entraîné avec l'azote et régénère ainsi le mélange initial de gaz employé pour la formation des cyanures et sulfocyanures.

Préparation du phosphore, de ses sels et acides. Dr H. HIBERT à Biebrich s/Rh., et A. FRANK à Charlottenburg. — (Br. allemand, H. 16466. — 18 septembre 1895. — 7 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé pour l'extraction du phosphore, la préparation de ses sels ou acides, au moyen de matériaux phosphatés comme les phosphates minéraux, les os, les scories phosphatées, consistant à exposer ces matériaux aux conditions de formation des carbures métalliques, c'est-à-dire à les chauffer à haute température avec du charbon ; le phosphore est mis en liberté.

Description. — Pour le développement pratique du procédé on mélange intimement le phosphate traité (phosphate de calcium) avec du charbon et chauffe le tout, au four électrique ou dans un four quelconque pouvant amener la masse à la température nécessaire, à l'abri de l'air. Le phosphore mis en liberté est recueilli en nature ou transformé aussitôt en acide.

Préparation du gaz cyanogène. Dr Mehner à Charlottenburg. — (Br. allemand, M. 11896. — 14 juin 1895. — 7 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation du gaz cyanogène par électrolyse d'un cyanure à l'état de fusion ignée consistant à régénérer le cyanure décomposé en opérant avec une cathode formée de charbon et en présence de gaz azote.

Description. — On soumet à l'électrolyse un bain de cyanure fondu, cyanure de baryum par exemple. La cathode est formée par une lame de charbon au contact de laquelle on amène un courant de gaz azote.

Le courant décompose le cyanure de baryum en gaz cyanogène qui se dégage à l'anode et en métal baryum qui est mis en liberté à la cathode à une température assez élevée et rapprochée de son ébullition. Ce métal rencontrant un courant de gaz azote dont est enveloppée la cathode et au contact du charbon rouge qui constitue celle-ci, forme du cyanure de baryum, qui se répand dans le bain.

Le procédé est donc continu et fournit un courant de gaz cyanogène aux dépens d'azote et de charbon dont il suffit d'alimenter régulièrement l'électrolyte. Pour porter à la température voulue la cathode de charbon, on en règle la section pour que la résistance au courant employé transforme en chaleur une quantité d'énergie électrique suffisante.

Purification de l'acide pyroligneux. A. Schmidt, à Cassel. — (Br. allemand, Sch., n° 11824. — 15 août 1896. — 7 décembre 1896).

Objets du brevet. — 1°) Procédé pour purifier l'acide pyroligneux et le débarrasser des produits empyreumatiques consistant à envoyer cet acide, en mince filet ou en poussière sur un filtre clos formé de couches de coke ou de charbon de bois, en même temps qu'on envoie dans l'appareil un courant lent, continu, d'oxygène comprimé. Le charbon divise le liquide qui offre ainsi une grande surface et prend contact plus intime avec l'oxygène. Les empyreumes s'oxydent en composés résineux ou goudroneux qui sont happés par la masse filtrante.

2°) Application du procédé du § 1 à l'épuration de l'acide acétique obtenu en traitant l'acétate de calcium par l'acide sulfurique. L'acide sulfureux que contient cet acide brut est oxydé à l'état d'acide sulfurique dont on se débarrasse en rectifiant le produit filtré sur de l'acétate de sodium pur.

Procédé de séparation de carbonate potassico-sodique des lessives contenant les deux alcalis sous forme caustique. Addition au brevet n° 88003 (G. 10380. — Brevets du M. Sc. 1896, p. 108). Wilh. Graff à Heidelberg. — (Br. allemand G. 10964. — 30 octobre 1896. — 7 décembre 1896).

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé du brevet n° 88003 pour la séparation des alcalis, soude et potasse, consistant à extraire le mélange des alcalis partiellement caustiques par l'alcool qui laisse un résidu de carbonate double $KNaCO^3$.

Description. — On sépare nettement un mélange d'alcalis, soude et potasse, caustifiés en partie, en évaporant la lessive à peu près à sec, c'est-à-dire jusqu'au point où le produit se concrète par le refroidissement. Le résidu est concassé et extrait à l'alcool. Ce solvant se charge de potasse seulement à la dose de carbonates contenus et suffisante pour former avec la totalité de la soude le sel double $KNaCO^3$.

La potasse à l'alcool obtenue est très pure. Quant au sel double on le sépare en ses constituants par les moyens que nous avons antérieurement décrits.

Séparation de la Carnallite en chlorure de potassium et chlorure de magnésium, Dr W. Meyerhoffer à Wilmersdorf près Berlin. — (Br. allemand M. 13036. — 3 juillet 1896. — 21 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de séparation des constituants de la Carnallite, consistant à porter celle-ci à une température telle qu'elle se scinde en un dépôt de chlorure de potassium solide et en un liquide ; après séparation du chlorure de potassium, on provoque, par un changement de température, un nouveau dépôt, formé cette fois de Carnallite baignant dans une lessive de chlorure de magnésium presque pur, que l'on sépare à leur tour.

Description. — En chauffant directement la Carnallite à une température voisine de 167°, les 3/4 environ de son chlorure de potassium se séparent sous forme solide, le reste entrant en dissolution avec le chlorure de magnésium. On décante, exprime ou essore la pâte. Le chlorure alcalin obtenu est purifié par cristallisation.

La liqueur-mère ramenée et maintenue à 115° environ donne une nouvelle cristallisation de Carnallite, cette fois contenant presque tout le reste du chlorure de potassium. On sépare le dépôt de la liqueur de chlorure de magnésium presque pur qui se concrète par le refroidissement.

Extraction de nitrate d'ammonium de mélanges salins qui en contiennent, G. Craig à Glasgow. — (Br. allemand C. 6433. — 7 novembre 1896. — 31 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du nitrate d'ammonium contenu dans des mélanges de sels, consistant à traiter ces mélanges par une solution très concentrée d'ammoniaque ; ce solvant est entièrement récupéré par distillation, à la condition bien entendu que toutes précautions soient prises durant l'extraction, les filtrages et manipulations en général, pour éviter les déperditions d'alcali volatil.

Description. — Supposons que l'on ait à traiter le mélange de sels obtenus en chauffant du salpêtre

de soude ou de potasse ou leur mélange avec du sulfate d'ammoniaque et quantité suffisante d'eau. On sèche le mélange dans un appareil à agitateur qui réduit la masse, durant son refroidissement, en poudre fine. On reprend dans des appareils convenablement clos par un excès d'ammoniaque aqueuse qui ne dissout que le nitrate ammoniacal laissant insolubles les sulfates d'alcalis fixes.

Perfectionnement à la production des cyanures, J. Raschen, R. H. Davidson et J. G. Brock à Liverpool. — (Br. anglais n° 24814. — 20 décembre 1894).

Le procédé dont s'agit est basé sur la production de sulfocyanures qu'on transforme ensuite en cyanures par calcination avec un excès d'alcali ou de terre alcaline et du charbon ou une substance hydrocarbonée.

Le sulfocyanure est préparé par l'action du gaz carbonique sur un mélange chauffé en vase clos d'eau de chaux de sulfure de carbone et d'ammoniaque. On traite le produit de la réaction par du carbonate alcalin, filtre et évapore à sec. Le sulfocyanure brut est mélangé à de la chaux caustique et du charbon pulvérisé, de la résine, du goudron ou toute autre substance analogue et chauffé dans un appareil à agitateur. La chaleur doit être appliquée brusquement et être poussée aussi vivement que possible jusqu'au rouge vif. On laisse ensuite refroidir, en évitant l'accès de l'air dans l'appareil, puis lessive à l'eau.

La solution obtenue contient du cyanure alcalin avec une petite proportion de sulfure de calcium dont on la débarrasse par les moyens connus On concentre et réduit à extrait sec. Dans le cas où l'on veut préparer du ferrocyanure, on fait bouillir la lessive brute de cyanure avec un sel de fer.

Perfectionnement à la préparation de l'ammoniaque, J. Meikle à Glasgow. — (Br. anglais 25173. — 28 décembre 1894).

Le perfectionnement consiste à envoyer dans les cornues à gaz à la fin de la calcination un mélange de vapeur d'eau surchauffée et de gaz de combustion. Il se dégage de l'ammoniaque en même temps qu'une certaine proportion de produits goudroneux.

On peut, avant d'envoyer dans la cornue le mélange de vapeur d'eau et de gaz de combustion, y diriger pendant quelques instants un jet de vapeur surchauffée ; le rendement en ammoniaque en est un peu augmenté.

Les produits sont recueillis, séparés et traités comme les produits de la première distillation du charbon.

Procédé de préparation du cyanogène et de combinaisons cyanées. A. E. Morgans. — (Br. anglais 2660. — 6 février 1895).

En soumettant à l'électrolyse une solution de cyanure alcalin ou alcalino-terreux, il se dégage au contact de l'anode du gaz cyanogène, tandis que l'alcali ou la terre alcaline apparaît à la cathode en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

Si l'on ajoute à l'électrolyte un chlorure, bromure ou iodure soluble, on obtient les éthers haloïdes-cyanogénés correspondants.

On obtient les mêmes corps en chauffant un mélange de cyanure alcalin, de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, les chlorure, bromure et iodure de cyanogène en ajoutant à la charge un chlorure, bromure ou iodure convenable.

Procédé et appareil pour la production des cyanures alcalins, W. Mac Donnel Mackey à Leeds. — (Br. allemand n° 87366 du 28 novembre 1894).

L'appareil décrit par l'auteur consiste en un four vertical, à cuve, d'assez grandes dimensions, pourvu d'ouvertures latérales où s'engagent les tuyères d'une soufflerie. Plusieurs de ces tuyères sont situées sur le pourtour d'un cercle perpendiculaire à l'axe du four, à la moitié environ de la hauteur de l'appareil. Une seconde couronne semblable règne au-dessous de la précédente au huitième environ de la hauteur.

On charge par la gueule du four un mélange de charbon, de chaux et d'alcali ou de sel alcalin. Le cyanure qui se forme lorsque la matière traverse la zone supérieure de chauffage forcé est volatilisé et aspiré, à l'état de vapeurs, par une machine appropriée, à travers un orifice percé dans la paroi du four entre les deux couronnes de tuyères.

Procédé de preparation de sulfate de plomb et de couleurs de plomb. H. R. Gregory à Wandsworth (Surrey). — (Br. anglais, n° 9891 du 18 mai 1895.)

On mélange des quantités équivalentes de galène en poudre fine et d'une terre alcaline, notamment la magnésie carbonatée. Le mélange est soumis à un grillage oxydant. La masse brune obtenue est traitée dans un bac par de l'eau acidulée d'acide sulfurique, puis lavé par décantation à l'eau pure.

On recueille le sulfate magnésien.

Le sulfate de plomb brut qui reste est transformé en oxyde par l'action d'une lessive caustique. L'oxyde est salifié par l'acide nitrique et la solution de nitrate, décantée et filtrée au besoin, donne par addition d'acide sulfurique un sulfate de plomb très pur. L'acide nitrique remis en liberté est employé au traitement d'une opération suivante.

Le sulfate de plomb neutre est d'un beau blanc, mais il n'a pas un grand pouvoir couvrant ; celui-ci peut être augmenté par la transformation du sulfate neutre en sel basique. On met le sulfate obtenu comme on l'a vu plus haut en suspension dans quatre à cinq parties d'eau, ajoute quelques centièmes de chaux ou de magnésie et porte peu à peu jusqu'à l'ébullition, en agitant continuellement. On maintient au bouillon pendant deux heures environ.

Traitement des chlorures pour la préparation de chlore et d'alcalis ou de terres alcalines. R. Main à Stevenston et W. Donald à Saltcoats (Ayrshire.) — (Br. anglais n° 10713 du 30 mai 1895.)

Ce procédé est le développement et la généralisation de celui que les auteurs ont décrit dans leur brevet du 12 décembre 1893. (M. Sc. brevets 1896. p. 168.)

On mélange le chlorure à décomposer, chlorure de sodium, potassium, calcium, baryum, magnésium, avec le chlorure ou l'oxyde d'un métal lourd comme le manganèse, le cobalt, le nickel ou autre analogue. En traitant ce mélange par l'acide nitrique étendu d'eau et chauffant, il se dégage du chlore et il reste un mélange de nitrates qu'on sèche et calcine. Les oxydes d'azote qui se forment sont dirigés dans un recupérateur. Il reste, comme résidu de calcination, une combinaison ou un mélange de l'oxyde du métal lourd avec l'alcali ou la terre alcaline. On reprend par l'eau ; si l'hydrate alcalin est soluble, il suffit de séparer par le filtre l'oxyde du métal lourd. Dans le cas contraire, s'il s'agit par exemple d'un mélange avec chaux ou magnésie, on emploie celui-ci pour décomposer le sel ammoniac de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. On a ainsi directement le mélange de chlorures ou de chlorure et d'oxyde qu'on traite par l'acide nitrique, et ainsi de suite.

Transformation des sulfo-cyanures en cyanures et ferrocyanures. J. Raschen et J. Gr. Broock, à Liverpool. — (Br. anglais n° 10956 du 1er juin 1895.)

Outre l'acide nitrique cité dans un brevet précédent, ces auteurs revendiquent, pour oxyder le soufre du sulfocyanure la plupart des oxydants minéraux connus : chromates, peroxyde de plomb ou de manganèse, etc. Ils indiquent pour la réaction de ce dernier, en présence d'acide sulfurique, l'équation :



$$NaCAzS + 3H^2SO^4 + 3MnO^2 = HCAz + NaHSO^4 + 3MnSO^4 + 2H^2O.$$

Il faut conduire ces réactions avec beaucoup de soin pour que l'oxydation n'aille pas au-delà du point voulu et ne donne pas naissance à du cyanogène libre. (Voir le brevet Morgans pour la préparation du cyanogène.) Les auteurs opèrent dans un récipient clos muni d'agitateurs, où ils chargent la totalité du mélange oxydant et où ils font arriver peu à peu le sulfocyanure.

Perfectionnement à la préparation du chlore. W. Donald à Saltcoats (Ayrshire-Ecosse.) — Br. américain n° 570624 du 3 novembre 1896. (Chem. Ztg.)

Ce brevet ne diffère pas en principe de celui de R. Main et W. Donald que nous avons résumé plus haut. (Br. anglais n° 10713 du 30 mai 1895.) Le procédé est ici appliqué plus particulièrement à la décomposition directe du sel marin.

CÉRAMIQUE. — VERRE. — EMAUX

Procédé pour colorer en brun ou noir les objets en porcelaine, faïence, et autres analogues. F. Mayer et Th. Haeussermann à Vienne. — (Br. allemand M n° 11978. — 11 juillet 1895. — 8 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour colorer en nuances brunes et noires la porcelaine, la faïence etc., consistant à les enduire d'une couche de gélatine bichromatée qu'on expose, sous un négatif ou sous un transparent, à la lumière et chauffe ensuite à une température d'environ 300 à 400°C.

Description: — La composition de gélatine bichromatée se prépare avec :

Colle de poisson.	50	grammes
Eau distillée	150	cc.
Bichromate d'ammonium	2	gr.
Acide chromique crist.	1	gr.
Alcali volatil (d = 0,914)	2	cc.

On dissout à part les trois premiers ingrédients avec les précautions et tours de mains habituels.

Une autre composition, préférable dans certains cas s'obtient en dissolvant séparément :

60 grammes de colle de poisson dans 40 centimètres cubes d'eau (?)
3 grammes de bichromate dans 40 centimètres cubes d'eau.
3 grammes d'alun de chrome dans 20 centimètres cubes d'eau.

Le mélange achevé, avec continuelle agitation, on ajoute, goutte à goutte :

Alcool à 95°.	4cc,7
Ammoniaque (d = 0,914)	4cc,7

Cette composition s'étend au pinceau ou au trempé sur l'objet à décorer. On expose sous un négatif, un modèle ou patron découpé ; on lave ensuite. Afin de voir avant la cuisson si l'opération a convenablement réussi on peut plonger la pièce dans une solution de couleur d'aniline qui se fixe aux points insolés.

On cuit l'objet au moufle à température très modérée, 300 à 400°C ; les motifs apparaissent alors en brun plus ou moins foncé.

Ce mode de décoration s'applique également au métal.

Procédé de glaçure des poteries communes, W. Smith à Durham. — (Br. anglais n° 1221 du 18 janvier 1895).

On obtient une glaçure plus épaisse et plus résistante que par le procédé ordinaire au sel, lorsqu'on travaille l'argile avec de l'eau contenant de l'acide chromique ou un chromate soluble. On peut aussi appliquer à la surface de la poterie façonnée, soit au pinceau, soit au trempé, une bouillie claire d'argile chromatée.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Perfectionnement à la préparation des ciments, W. Slark à Caterham Valley (Surrey). — (Br. anglais n° 11267. — 8 juin 1895).

Procédé mixte combinant les moyens d'opération et la composition des ciments Portland et des ciments dits romains.

On emploie une proportion de calcaire supérieure à celle qu'on prend pour les Portland, mélange à l'argile humide et ajoute de 30 à 100 $^0/_0$ de pierre à ciment romain. Après cuisson, la masse est finement moulue.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé de préparation de celluloïde ininflammable, Mme M. E. Asselot née Martin, Paris. — (Br. allemand A. 4692. — 23 mars 1896. — 30 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de celluloïde ininflammable consistant à mélanger à la solution de celluloïde dans l'acétone une solution alcoolique de chlorure de magnésium.

Description. — En mélangeant et travaillant les deux solutions on obtient une pâte bien homogène qui abandonne à l'évaporation un celluloïde prenant très difficilement feu en raison de la présence du sel magnésien.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de décoloration des jus sucrés, par Georg. Ranson à Phalempin (France). — (Br. allemand R. 9784. — 21 septembre 1895. — 12 novembre 1896).

Objet du brevet.— Procédé de décoloration des jus sucrés consistant à les traiter par le bioxyde de baryum et simultanément ou après coup par le gaz carbonique ; le peroxyde, soit qu'il se combine au sucre pour former du saccharate, soit qu'il s'unisse à l'acide carbonique, met en liberté de l'oxygène actif qui détruit les matières colorantes du jus sucré.

Description. — Le peroxyde de baryum purifié est mis en suspension, en poudre fine, dans l'eau. On obtient une sorte de lait qu'on peut amener à marquer 20 à 25° à l'aréomètre Baumé. On emploie plus ou moins de ce lait par 100 kilogrammes de jus à décolorer, suivant le degré d'impureté. En général, la dose varie de 2 à 5 kilogrammes de peroxyde pour 100 kilogrammes de jus.

Après avoir délayé le peroxyde dans le jus, on passe à la carbonatation qui achève de transformer tout le bioxyde de baryum en carbonate et décompose le saccharate barytique formé au début.

Combinaisons de l'amidon et des gommes avec l'aldéhyde formique. Dr A. Classen à Aix. — (Br. allemand C. — 6062. — 26 mars 1896. — 5 novembre 1896).

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation de combinaisons de la formaldéhyde avec l'amidon ou les substances amylacées (Dextrine, gommes, composés pectiques, etc.), consistant à traiter ces substances ou les organes qui les contiennent (algues, tubercules, etc.), par la formaldéhyde à la température et à la pression ordinaire ou à température et pression élevées. On sèche la combinaison formée et la débarrasse de l'excès d'aldéhyde soit par un traitement à la vapeur soit avec une solution étendue de bisulfite de sodium ou de calcium.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à employer au lieu d'aldéhyde les composés capables d'en engendrer par dédoublement.

Description. — Dans un autoclave on traite 5 kilogrammes d'amidon (fécule de pommes de terre, de maïs, de riz, de froment ou toute autre analogue), par un et demi à deux litres d'une solution à 40 $^0/_0$ de formaldéhyde. On mélange intimement et chauffe pendant 5 à 6 heures à 90-100°C.

Le produit est séché ensuite, et porté finalement à 120° environ jusqu'à ce qu'il soit devenu friable et facilement pulvérisable.

On le débarrasse de l'excès d'aldéhyde en le faisant bouillir à deux ou plusieurs reprises avec de l'eau, recueillant enfin sur filtre et séchant à 100–110°C.

Procédé de saccharification et de fabrication des sirops de glucose ou autres hydrates de carbone analogues, R. C. Garton à Battersea et C. H. Meyer à Somerset. — (Br. anglais n° 24511 du 17 décembre 1894.)

Pour saccharifier l'amidon ou les matières amylacées analogues, les auteurs humectent la substance avec de l'acide étendu ; le produit ayant encore la consistance de poudre et non d'une pâte, est soumis, en vase clos, à l'action de vapeur à haute pression.

Le sirop obtenu est neutralisé, clarifié et purifié par les voies et moyens connus.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

BOISSONS

Procédé de clarification et de conservation de la bière, par Muller, à Eberswald (Allemagne), rep. par Matray. — (Br. 255061. — 25 mars 1896. — 6 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de clarification et de conservation de la bière consistant dans l'addition d'acide phosphorique, ortho ou métha à cette boisson.

Description. — Pour obtenir le résultat voulu on ajoute à la bière de 1/5000 à 1/10000 d'acides ortho ou métaphosphorique.

SUCRE

Procédé d'épuration des sirops, mélasses ou autres jus sucrés, par Kastengen, rep. par Thirion. — (Br. 254316. — 17 février 1896. — 8 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'épurer les jus sucrés quelconques, consistant à cuire sous pression à une température de 105 à 138° les jus à épurer, soit avec du sulfite de chaux ou un autre sulfite alcalino terreux auquel on peut ajouter un excès d'acide sulfureux soit avec du noir animal, la pression produite par la cuisson sous pression pouvant être obtenue dans ce dernier cas simultanément par la cuisson et la compression d'un fluide élastique.

Perfectionnement dans le raffinage du sucre, par la Société Potet et Maillard, rep. par Thirion. — (Br. 254764. — 15 mars 1896. — 25 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de raffinage du sucre n° 3 extra ayant pour but de procurer des plaquettes de sucre résistantes, transparentes, à grains fins et blancs, basé sur la combinaison de l'élévation de température du mélange jusque vers 100°, et, en tout cas, à une température supérieure à 90° et de l'adjonction dans la masse cuite au cours de l'opération vers 50° d'une certaine quantité d'eau.

Description. — On broie le sucre n° 3 ou le sucre cristallisé extra, on introduit ensuite 350 grammes du produit broyé dans 70 litres de clairce à 36° B. On porte vers 100°. Au milieu à peu près du cours de l'opération de chauffage, c'est-à-dire quand la température est de 50° environ, on ajoute à la masse cuite une certaine quantité d'eau, environ 10 litres. Lorsque la masse a atteint 100° on verse dans des moules appropriés et on termine l'opération à la manière ordinaire.

Procédé d'extraction du sucre des mélasses ou d'autres solutions sucrées au moyen de l'hydroxysulfite de baryum avec récupération de ce corps au sein des sous-produits formés, par Langen, rep. par Snlliger. — (Br. 255041. — 24 mars 1896. — 3 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'hydroxysulfite (sulfure hydraté) de baryum, et dans ce fait que le sel barytique employé pour précipiter le sucre, de même que les combinaisons employées pour décomposer la saccharate formé et pour l'obtention et le traitement des produits secondaires peuvent être récupérés par un procédé continu consistant à traiter par l'acide carbonique la dissolution résiduelle qui, après précipitation du saccharate de baryum, renferme du baryum, de même que tout le soufre contenu dans le précipité primitif, ce qui a pour effet de précipiter la baryte sous forme de carbonate et de mettre en liberté l'hydrogène sulfuré. Ce dernier peut ensuite être transformé par combustion en acide sulfureux ou acide sulfurique que l'on utilise soit pour décomposer directement le saccharate, en obtenant une dissolution très pure de sucre et en récupérant le baryum sous forme de sulfite ou de sulfate.

Certificat d'addition du 24 mars. — 3 juillet 1896. — (Br. 255041.)

Objet du brevet. — Addition ayant pour but d'indiquer l'emploi du sulfite ou du sulfate de magnésie pour précipiter la baryte au lieu des acides sulfureux ou sulfuriques.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Dénaturation du sel commun pour la nourriture du bétail, par Detsinyi, rep. par Chassevent. (Br. 254418. — 2 mars 1896. — 12 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la dénaturation du sel commun destiné à l'alimentation du bétail par addition des lessives utilisables provenant de la fabrication de la cellulose au sulfite, l'acide sulfureux étant oxydé au moyen d'un agent d'oxydation tel le peroxyde de sodium, d'hydrogène, les hypochlorites.

Description. — On mélange les deux produits, sel et lessive, dans les proportions suivantes :

Sel commun	90 à 95 parties
Lessive	10 à 15 —

On peut, si on le juge nécessaire, ajouter encore d'autres substances à ce mélange.

Fabrication d'un nouvel extrait alimentaire, par Edward Krenel à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 254833. — 17 mars 1896. — 29 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouvel extrait alimentaire consistant dans l'emploi de l'extrait de levure.

Description. — On commence par soumettre la levure à des lavages suffisants pour enlever son amertume ; puis, on l'expose à une température de 60° suffisante pour tuer la levure mais pas assez forte pour coaguler l'albumine. On filtre enfin la liqueur obtenue et on évapore pour obtenir l'extrait voulu.

Procédé de préparation d'un biscuit « Zwiebach durable », par Kutschke, rep. par Maulvault. (Br. 254948. — 21 mars 1896. — 1er juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation d'un biscuit dit « *Zwiebach durable* » consistant dans la préparation d'une pâte à base de farine, d'œufs, de lait, de beurre et de sucre que l'on soumet à une cuisson de courte durée.

Description. — Pour préparer ce produit on prend :

Farine	22 parties	Sucre	6 parties
Œufs	0,6 —	Lait	10,3 —
Carbonate d'ammoniaque	0,65 à 0,80 —	Beurre	2,5 —

On pétrit à la main la pâte ; quand elle est sèche, on ajoute le beurre et on pétrit à nouveau· On cuit enfin pendant 15 minutes à une chaleur modérée.

Nouveau procédé de conservation et de transport des matières alimentaires, par De Santa-Cruz, rep. par Good. — (Br. 254950. – 21 mars 1896. — 1er juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la conservation et le transport des matières alimentaires et consitant dans l'emploi de récipients ou de chambres hermétiquement clos remplis d'acide carbonique maintenu à une basse température.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Nouveau produit anticryptogamique pour le traitement des maladies et des végétaux, etc. par la Société anonyme de produits chimiques et engrais de Birambits, rep. par Maulvault. — (Br. 255068, — 25 mai 1896. — 6 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Produit consistant tout simplement en un mélange de soufre précipité, sulfate de cuivre et d'un carbonate alcalin.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIE. — PARFUMERIE

Procédé spécial de préparation de chandelles perfectionnées à base de stéarine, par Hennebutte. (Br. Belge du 24 août 1895, 117122), rep. par Armengaud jeune (Br. 254191. — 22 février 1896. 3 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la chandelle à base de stéarine, consistant : 1° à débarrasser le suif de veau des matières azotées qu'il contient ; 2° à oxyder la matière colorante jaune qu'il contient.

Description. — Pour cela : 1° On fait bouillir le suif pendant une heure environ sur liqueur sulfurique acidulée à 3 % au minimum et à 5 % au maximum, laisse reposer plusieurs heures, puis lave.

Si le suif est frais on porte à 80°-90° C., on l'arrose avec la solution chaude suivante. Pour 100 kil. de suif, on prend :

Acide sulfurique à 66°	1 kil.
Acide chromique	2 à 300 gr.
Eau	10 lit.

On brasse vivement jusqu'à formation d'une liqueur verdâtre ; puis, on noie la masse dans 100 litres d'eau ; 2° pour les suifs fermentés acides, on prend la solution ci-dessus, mais étendue à 15 ou 20 litres. Quand la masse prend une teinte verdâtre, on ajoute un demi volume d'eau aiguisée d'un kilogr. d'acide sulfurique à 66°. On fait bouillir quelques moments, on ajoute de nouveau de l'eau acidulée, on fait bouillir 45 minutes, on décante après repos, et enfin on lave. Si la masse reste grise, on saponifie les acides gras libres par 4 à 500 grammes de bi-carbonate ou 300 gr. de carbonate de soude pour 100 kil. de suif, puis on décompose le savon formé.

ESSENCES. — HUILES MINÉRALES. — RÉSINES. — CIRES. CAOUTCHOUC

Procédé de raffinage, d'épuration, blanchiment et désodoration des huiles minérales, par Millior et Raffalovich, rep. par Armengaud jeune. (Br. 253911. — 12 février 1895. — 22 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des huiles minérales consistant essentiellement à les soumettre à un refroidissement suffisant, sans toutefois provoquer la congélation du pétrole, puis à traiter par l'acide sulfurique.

Description. — On refroidit le pétrole à une température comprise entre — 6° et — 8°, car le pétrole se congèle généralement vers — 12°. On ajoute alors de l'acide sulfurique à 65°, en quantité moindre que dans le procédé ordinaire ; l'acide doit être refroidi et l'on opère dans l'obscurité. On agite la masse

au moyen d'un courant d'air froid, et on laisse reposer en maintenant la température basse; le goudron se dépose. On traite après séparation du goudron avec de la soude en évitant le lavage à l'eau qui devient inutile. On n'emploie que la dixième partie de soude de celle des procédés ordinaires connus. On agite une demi-heure, puis on termine par un lavage à l'eau et l'on obtient ainsi une huile blanche et inodore.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MÉGISSERIE

Nouveau procédé de tannage ultra-rapide, par la Société anonyme des matières tannantes et colorantes, rep. par Thirion. (Br. 253897. — 12 février 1896. — 22 mars 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à activer le tannage en faisant varier la vitesse du tonneau foulon et, par suite, la température intérieure du tonneau-foulon.

Imitation de nutria au moyen de peaux de mouton, par Biermann, foureur à Berlin, rep. par Faber (Br. 254121. — 20 février 1896. — 2 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture de la peau de mouton en nutria, consistant à colorer la peau avec un mélange d'acide pyrogallique, d'ammoniaque et d'un peroxyde.

Description. — On prend :

Ursal (?)	3 parties	Peroxyde (?)	50 parties
Acide pyrogallique	1 —	Ammoniaque	4 —

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Perfectionnement dans la séparation magnétique des minéraux, par Wetherill, rep. par de Mestral. — (Br. 254448. — 3 mars 1896. — 12 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation industrielle des matières peu magnétiques des autres substances avec lesquelles elles sont mélangées, et spécialement séparation des matières ferrugineuses dans lesquelles le fer se trouve en quantité si petite que la séparation doit être considérée comme impossible par les moyens magnétiques employés.

Description. — On fait passer la matière à travers les plus fortes lignes de force du champ magnétique très concentré établi à travers un intervalle tel que de l'air et de l'eau, dans un circuit magnétique, et lorsque le champs est formé par les pôles contraires des électro-aimants on y fait passer la matière de manière qu'elle entre de préférence par les côtés opposés du champs et passe par les zones d'attraction la plus grande immédiatement adjacentes au bord des pièces polaires, évitant la zone centrale au milieu des pôles. Il en résulte que les particules à attirer s'arrêtent dans la zone de la plus grande attraction et se dirigent dans des récipients disposés à cet effet, sans verser du tout dans les zones neutres ou plus faibles.

Nouveau procédé pyrochimique pour extraire directement de leurs minerais, le fer et d'autres métaux, par Alexandre Karycheff, conseiller d'État, et Serge Demmenie, assesseur au collège de Saint-Pétersbourg, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 254998. — 23 mars 1896. — 2 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du fer, du chrome, et de leurs analogues, cobalt, nickel, manganèse, wolfram-molybdène, urane, etc., de leurs minerais, consistant essentiellement à faire subir à ces minerais une dissolution pyrochimique et à soumettre ensuite cette solution pyrochimique, soit à l'action de l'énergie thermique, soit à l'action combinée de cette dernière et de l'énergie chimique ou électrique, soit, enfin, à leur action combinée.

Description. — Il faut donc introduire dans le minerai des substances telles que toutes les substances, qui, dans la gangue accompagnent la composition métallique, puissent constituer lors de la fusion avec la matière introduite dans la charge un composé chimique formant un dissolvant pour le composé métallique contenu dans le minerai. Il est évident qu'en constituant la charge il faut avoir égard à la nature des murs et du sol du four ; de même on introduira dans la charge, de préférence, des matières qui, tout en étant peu coûteuses, permettent la formation dans le four de composés fusibles à des températures relativement peu élevées.

Lorsque le four est basique, on composera la charge en vue d'obtenir des pyroxènes dans lesquels l'oxyde ferrique est aisément soluble. Le pyroxène le plus facilement fusible serait l'Heidenbergite (Ca Fe) O SiO^2 ; mais, lorsqu'on aura en vue l'utilisation des scories, par exemple, pour la fabrication d'objets de bijouterie de toutes sortes, ou d'objets de luxe, on choisira un autre genre de pyroxène, par exemple, le diopside diaphane vert ou jaune (Ca Mg) O SiO^2 ou bien l'Augite (Ca Mg Fe) O SiO^2 qui, également diaphane, est vert foncé ou noir. Le diallage, lui aussi, s'y prête on ne peut mieux, grâce à la nature de sa soudure lamelleuse et à l'émail gris verdâtre qu'il acquiert en refroidissant rapidement ; il contient SiO^2 — 50,2 %, Al^2O^3 — 3,8 %, CaO — 20,26 %, MgO — 16,4 %, FeO — 8,4 %. Si dans le minerai l'alumine domine, on peut former, en ajoutant de la chaux, des aluminates de calcium, dans lesquels la silice se dissout. Si le revêtement intérieur du four est acide, on transforme la silice contenue dans le minerai en silicate de sodium et de calcium (NaO 8 CaO 33 SiO^2) au moyen de substances qu'on y ajoute. Si le minerai est phosphorique, on ajoute de la dolomite à la charge de manière à former des scories Thomas qui peuvent être utilisées comme facteur améliorant la masse, ou bien on forme d'autres composés phosphoriques à aspect vitreux comme la Liebethenite (Fe Cu P^2O^5HO) contenant jusqu'à 30 % d'acide phosphorique, ou bien une phosphocalcite à 20 % d'acide phosphorique ou tout autre composé analogue.

On compose la charge de la manière suivante : On prend les minerais à traiter et les fondants appropriés, toutefois en y ajoutant un peu de carbone sous une forme quelconque dans la proportion suivante, selon la température du four : on ajoute à la charge une certaine partie entre 1/5 et 1/10 de la quantité du carbone nécessaire pour transformer en acide carbonique l'oxygène des oxydes métalliques du minerai. La quantité de charbon à ajouter est d'autant moins grande que la température du four est plus élevée ; si l'on pouvait arriver à la température limite de dissociation, il serait même superflu d'ajouter du charbon. En outre, une certaine quantité de métaux carburés restant de l'opération précédente doit toujours se trouver sur la sole du four. L'atmosphère de la partie du four où se passe la réaction doit être réductrice ; et si elle ne l était pas, la charge devrait être contenue dans une cage bien close qui, en l'isolant, la garantirait contre la flamme oxydante.

On peut adjoindre à l'énergie thermique et chimique, l'énergie électrique. Le rôle de l'électricité est ici bien différent de celui qu'il joue dans l'électrolyte où la décomposition est produite tout entière aux dépens du courant. Dans le cas présent, la substance est déjà arrivée par l'action de la température à un certain état de tension, et il suffit d'un effort relativement petit pour produire la dissociation. C'est cet effort que l'énergie électrique fournit.

L'électricité peut être dynamique ou statique. Cependant, dans la pratique il est préférable d'employer des transformateurs de grande intensité dont les électrodes aboutissent, la cathode à la sole du four constituée avec des matériaux conducteurs : graphite, peroxydes, etc., et l'anode, aux scories. Le courant, qui traverse les spires du transformateur, est réglé de manière à obtenir, à l'une des électrodes une effluve électrique, et à l'autre une décharge obscure (latente). A cet effet, on introduit dans le circuit des résistances qui font que le courant induit inverse (le courant de fermeture) dont l'intensité est moins considérable ne parvient pas à s'établir. On emploie un interrupteur acoustique, ou autre, dont les vibrations automatiques produisent dans chaque seconde un nombre considérable d'interruptions. De cette manière le circuit n'est traversé que par le courant direct (courant de rupture) qui produit tous les phénomènes de polarité et de grande intensité.

Nous nous sommes bornés à reproduire ce brevet, laissant au lecteur le soin d'en tirer telles conclusions qu il voudra.

Procédé perfectionné de fabrication des blindages et autres matériaux en acier à surface trempée, par Dickinson, ingénieur à Londres, et Marchal Fox, à Westminster, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 255136. — 28 mars 1896. — 6 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de plaques de blindage ou autres objet en acier Harvey consistant à adoucir par endroits des parties desdits objets à surface trempée, pour permettre à ces parties d'être percées, aplanies, taillées, etc.

Description. — Pour cela on chauffe les parties voulues desdits objets, mais sans aller au-delà d'une température produisaut une coloration bleu foncé sur l'acier ou sur l'échantillon à traiter, température ne dépassant pas 900° Fahrenheit environ, soit 482° C. ; et ensuite on porte de nouveau dans la source de chaleur.

Nouveau procédé de galvanoplastie, par de Méritens et Langandin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 254120. — 20 février 1896. — 2 juin 1896.)

Objet du brevet. — Nouveau bain galvanique pour les dépôts de divers métaux et de leurs alliages sur les métaux facilement oxydables tels que le fer, ses dérivés et le zinc, ledit bain consistant en sucrate métallique dissous dans le cyanure de potassium.

Description. — On dissout dans chaque litre devant constituer le bain 100 gr. de sucre de canne ou son équivalent de glucose. On ajoute au bain un poids de cyanure de potassium équivalant à 100 gr. de sucre par litre. On laisse reposer, on décante, et la solution est prête à être utitisée pour le bain. On choisit pour anodes solubles, des plaques du métal dont on veut faire le dépôt. On prend comme cathode un métal quelconque, de préférence le cuivre rouge. On fait passer le courant ; 2 volts suffisent comme force électro-motrice.

Procédé de galvanoplastie, par Valentin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 254523. — 5 mars 1896. 16 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, dans la galvanisation au zinc, à remplacer la presque totalité dn zinc par du plomb dans lequel passe la pièce à galvaniser et à ne laisser surnager au-dessus du plomb qu'une mince couche de zinc juste suffisante pour galvaniser la pièce qui passe au travers de ladite couche en sortant du bain, et cela pour empêcher la formation de mattes dans le bain de zinc.

Description. — On emploie un creuset de galvanisation ordinaire dont la traverse est bien ajustée aux deux extrémités pour empêcher toute communication entre les deux compartiments qu'elle détermine à la partie supérieure. On remplit presque complètement le creuset de plomb, ou de zinc de façon que la traverse plonge de trois centimètres environ dans le plomb, puis on coule de l'un des côtés de la traverse, du zinc en faible dose ; de l'autre côté on place comme d'habitude du chlorure d'ammonium. La pièce est passée dans le bain en passant du côté du chlorure d'ammonium vers le zinc. Elle est chauffée dans le plomb et se galvanise en sortant à travers la couche de zinc.

Opérations aux convertisseurs Bessemer ou Thomas avec vent chaud, par Pszczolka directeur d'usine à Gleiwitz (Allemagne), rep. par Faber. — (Br. 254731. — 13 mars 1896. — 23 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de convertir les fontes bon marché grises ou blanches qui n'auraient pas donné d'acier ou de fer homogène et en donneraient par l'emploi de l'air chaud sur le bain métallique, disposé dans des récipients convenables et à la surface duquel agit le vent provenant des tuyères.

METAUX AUTRES QUE LE FER

Perfectionnement pour le traitement des objets non métalliques en vue de les rendre propres à être argentés galvaniquement, par Weldon, rep. par Mennons. — (Br. 254900. — 19 mars 1896. — 30 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à couvrir les objets d'un vernis plus ou moins résistant contenant de l'asphalte et auquel on a incorporé une poudre bonne conductrice métallique ou carbonite, puis, à tremper dans une solution à 10 °/₀ d'argent contenant quelques gouttes d'alcool.

Bronze d'aluminium, par Quentaine Lévy et Franck, rep. par Chassevent. — (Br. 254939. — 20 mars 1896. — 1er juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un bronze d'aluminium consistant à produire d'abord un aluminium silicié et boré, puis à mélanger cet aluminium avec du zinc et du cuivre.

Description. — Pour 1 kilogr. de matière on met dans un creuset 1 gr. de silicium et 20 gr. d'acide borique. On chauffe au rouge clair, il se forme une masse vitreuse claire à laquelle on ajoute peu à peu de l'aluminium. On peut élever la température jusqu'à 1000°, après quoi on coule en baguettes. Ensuite on fait fondre dans un autre creuset contenant de l'acide borique 60 parties, du laitier à 30 °/₀ de zinc et 70 °/₀ de cuivre, et l'on ajoute l'aluminium ci-dessus préparé.

POUDRES. — MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé pour préparations pyrotechniques en fils pour effets lumineux, par Schwartz, rep. par Nauhardt. — (Br. 254430. — 3 mars 1896. — 12 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de préparations pyrotechniques pour effets lumineux et notamment de mélanges éclairants pour photographies sous forme de feuilles et destinées à être brûlées sur des surfaces d'une étendue quelconque qui sont de tous côtés accessibles à l'eau.

Description. — Exemple : Un mélange de 1 p. de magnésium pulvérisé et 1,2 p. de chlorate de potassium est agité dans une dissolution d'un corps combustible servant de lien comme du collodion. On donne à ce mélange la forme et la fermeté voulues par un moyen quelconque en laminant, par exemple.

CERAMIQUE. — VERRERIE

Nouveau procédé de fabrication de produits céramiques, par la Société Riessner Stellmacher et Kessel, rep. par Mennons. — (Br. 254599. — 7 mars 1896. — 18 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire par une cuisson unique les produits bruts dans des cuvettes fermées hermétiquement dont les parois intérieures sont enduites d'une couverte préparée selon la formule ci-dessous. Ce procédé est caractérisé par ce fait que l'on n'ajoute aucun fondant ni phosphate à la matière à travailler. La couverte indiquée n'est pas ajoutée à la matière, mais elle est, au contraire, appliquée comme enduit sur les parois intérieures des cuvettes que l'on doit fermer hermétiquement.

Description. — Le mélange est composé de 600 p. en poids de minium, 200 de sable (de Hohenbœeke), 100 p. d'acide borique cristallisé, 20 p. d'argile à porcelaine, 50 p. feldspath.

PHOTOGRAPHIE

Perfectionnement aux émulsions photographiques, par Wandrowsky, rep. par Fayollet. — (Br. 254878, — 18 mars 1896. — 20 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une émulsion sensible préparée au moyen de gélatine, d'amidon, de colle ou d'autres matières analogues, émulsion à laquelle, quand elle est faite, on mélange du blanc d'œuf, afin que le tout, après transport de l'émulsion sur papier ou verre et séchage, soit rendu insoluble, grâce à un traitement avec des coagulants du blanc d'œuf.

Description. — Exemple : On prend :

Eau.	1000 gr.	Citrate de potasse.	375 gr.
Gélatine	100 —	Acide citrique	4 —
Chlorure de sodium.	5 —		

On fait une solution à laquelle on ajoute une liqueur composée de :

Eau.	2
Nitrate d'argent	1

par gouttelettes et en remuant jusqu'à ce qu'un essai au chromate indique la solubilisation. Alors on mélange à une solution de 100 gr. de blanc d'œuf dans 500 gr. d'eau. Après transport sur papier ou sur verre et séchage, on traite par l'alcool pour coaguler le blanc d'œuf.

Composition servant à la préparation de matière employée pour des applications photographiques, par Schoenfelder et Kehle, à Petterson, Amérique (E. U.). — (Br. 255180. — 31 mars 1896. — 7 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Produit pour la préparation du papier, spécialement du papier glacé et la porcelaine, etc., sur lesquels la photographie doit être faite au moyen d'un négatif.

Description. — *Solution A. Collodion.* — Pyroxyline 300 gr.; Ether (U. S. P. 1880), 1 livre ; alcool absolu, 1 livre. *Solution B.* — 15 gr. du chlorure d'un métal tel que platine, or, rhodium, omnium, iridium, palladium que l'on dissout dans 1,5 once d'alcool à 40°. Dans la solution de fond A., on mélange intimement 10 gouttes de solution B., pour une once et demie, et on ajoute alors : 1°) 3 gr. d'un acide

organique (citrique, tartrique, formique), dissous dans 3 gouttes (?) d'alcool ; 2°) 15 gr. de nitrate d'argent dissous dans 50 gouttes (?) d'alcool ; 3°) 1,5 gr. de chlorure de strontium, baryum, zirconium, etc., dissous (?) dans 3 gouttes (?) d'alcool ; et 4°) 2 gouttes de glycérine ou d'huile de ricin. On applique la solution à la surface de la matière. Après impression photographique on trempe dans un bain d'hyposulfite formé de 1 p. de sel, pour 15 p. d'eau pendant cinq minutes environ, puis on enlève et on lave.

ECLAIRAGE. — GAZ

Nouvel agent éclairant destiné à l'éclairage au gaz par incandescence, par Kieselwater, rep. par Chassevent. — (Br. 253900. — 12 février 1896. — 26 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un nouvel agent éclairant, pour l'éclairage à l'incandescence par le gaz consistant à faire une masse de magnésie et baryte, que l'on additionne d'oxydes de métaux lourds et, après calcination, d'oxydes de métaux rares comme matière éclairante.

Description. — On mélange de la magnésie pure et de la baryte en proportions convenables et on ajoute à ce mélange, de faibles quantités d'un oxyde volatil des métaux lourds tels que bismuth ou antimoine, etc. On soumet au filtrage en vase clos. La fritte ainsi obtenue est ensuite pulvérisée. On la fait dissoudre dans un acide, elle est alors prête pour être employée comme matière éclairante pour l'incandescence par le gaz. Pour obtenir un produit colorant, on peut additionner d'oxyde de thorium, de calcium, de silice, de zircon. On supprime alors la magnésie que l'on remplace par de la silice ou du zircon.

Nouveau procédé pour l'éclairage par l'incandescence permettant d'obtenir des filaments et manchons très résistants, par Clavenad, rep. par de Mestral. — (Br. 254001. — 15 février 1896. — 29 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner des filaments de lin, coton, ou autres textiles, d'une solution de sulfate de magnésie additionnée d'oxyde de zinc, etc., à griller après addition de résidu de calcination du bois de sapin, etc.

Description. — On fait un mélange de sulfate de magnésie et d'oxyde de zinc, on fait dissoudre dans l'acide acétique additionné d'eau et d'acide azotique. On trempe dans la liqueur les filaments de lin, coton ou autres que l'on désire employer.

Pour augmenter la résistance des filaments on ajoute concurremment aux sels de magnésie et de zinc, les derniers résidus de la calcination méthodique du bois de sapin, cèdre, etc., ou bien du carbonate de chaux et de l'alun ou encore on mélange de ces derniers corps avec les derniers résidus de la calcination du bois. On traite d'abord ces corps par les acides pour enlever les bases volatilisables et il reste un résidu que l'on mélange avec des sels de magnésie et de zinc. Les filaments ainsi préparés sont grillés dans une flamme convenable et trempés à plusieurs reprises dans un hydrocarbure quelconque ; ils acquièrent ainsi une grande résistance.

Perfectionnement dans la composition des liquides pour l'éclairage, par Guillard Gouthard, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 254066. — 18 février 1896. — 30 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'huile de ricin, de l'alcool, de la naphtaline, du sel marin que l'on ajoute à l'huile à brûler, au pétrole ou autres hydrocarbures.

Description. — On prend :

Huile de ricin.	3 parties.
Alcool	1 partie.

on additionne de naphtaline ou de sel marin. — Ou bien, on fait un mélange de

Huile de ricin.	2 parties.
Pétrole	2 —

On mélange avec de la naphtaline ou du sel marin.

MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Perfectionnement apporté à la fabrication du ciment, par Chesebrough, rep. par Assi et Genès. — (Br. 254471. — 3 mars 1896. — 12 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre un mélange d'argile et de carbonate de chaux réduits en poudre à l'action d'une flamme suffisante pour produire les réactions nécessaires à la production du ciment et agissant sur toutes les parties du mélange intime des deux corps.

Description. — Pour réaliser cette fabrication, on mélange ensemble :

Argile	24 parties
Carbonate de chaux	76 —

On réduit le tout en poudre, l'on amène la matière pulvérisée au sommet d'une tour verticale et on l'expose pendant qu'elle tombe par l'action de son propre poids à l'action intense d'une flamme ascendante fournissant une quantité de chaleur suffisante pour la production des réactions chimiques nécessaires à la formation de morceaux qui sont ensuite moulus pour faire du ciment.

Procédé pour durcir tous les matériaux de construction ou objets de sculpture, par Mme Lebec, 14, rue Parchappe, à Bois-Colombes (Seine). — (Br. 254636. — 10 mars 1896. — 19 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'emploi du sulfate de potasse dans le durcissement des objets de sculpture.

Description. — Il suffit d'ajouter à l'eau employée pour faire la matière à sculpter 1 à 5 % de son poids de sulfate de potasse.

DIVERS

Liquide dénommé « Sirop-poix noire », pour la destruction de la cochenille, par Roulet, à Paulliac (Gironde). — (Br. 254476. — 9 mars 1896. — 15 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un liquide sirupeux constitué par un mélange d'un certain nombre de substances, entre autres de pétrole, goudron, coaltar, essence de térébenthine, noir de fumée, poivre, etc.

Description. — Voici la formule de ce mélange :

Pétrole brut.	88 litres	Essence à brûler	1 litre
Goudron de Norvège.	4 —	Noir de fumée	1 kil.
Coaltar	2 —	Poivre	1 —
Essence de térébenthine	1 —		

Procédé permettant d'enduire de matières phosphorescentes des surfaces quelconques, par Duval, rep. par Assi et Genès. — (Br. 254469. — 3 mars 1896. — 12 juin 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à fixer des matières phosphorescentes sur des surfaces quelconques au moyen d'une peinture, puis à revêtir après addition du corps phosphorescent d'un vernis transparent.

Description. — On recouvre la surface d'une couche de peinture quelconque dont la couleur est sans importance. On recouvre cette peinture d'une couche très-mince de vernis peu siccatif que l'on saupoudre de sulfure de calcium. On laisse sécher au besoin à l'étuve : puis, après dessication, on fait pénétrer le sulfure dans le vernis, en l'écrasant ou en le lissant au moyen d'une molette, par exemple, en ayant soin d'interposer une couche de gélatine pour empêcher que le sulfure ne soit détaché par l'outil. On recouvre enfin d'une couche légère d'un vernis transparent blanc, et l'on fait sécher.

Application d'un nouveau mélange réfrigérant, par Delachenal, rep. par Assi et Genès. — (Br. 255099. — 26 mai 1896. — 6 juillet 1896).

Objet du brevet. — Nouveau mélange réfrigérant composé de nitrate d'ammoniaque, d'hyposulfite de soude et d'eau.

Description. — On prend :

Nitrate d'ammoniaque.	1 kil.
Hyposulfite de soude	1 kil. 500
Eau	1 kil.

Avec ce mélange, on obtient à 17°5 environ 540 gr. de glace.

PRODUITS CHIMIQUES — ELECTROCHIMIE

Perfectionnement dans la production de la glycérine et de la soude caustique, par Gletz, chimiste à Brooklyn, et Lugo, chimiste à New-York. — (Br. 256677. — 22 mai 1896. — 1er septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la décomposition des lessives de savon par l'électricité pour en retirer la soude et la glycérine après élimination du savon.— On emploie des anodes en zinc ou en charbon, et la cathode est séparée de l'anode par une cloison poreuse.

Procédé de préparation des acides uriques tétralcoylés en alcoylant, par voie sèche les acides uriques α dialcoylés, par Emile Fischer. — (Br. 256663. — 26 mai 1896. — 2 septembre 1896.)

Objet du brevet — Procédé consistant à soumettre en vase clos à une température de 120 à 130° le sel cuivreux des acides α dialcoyluriques à l'action des éthers simples. Le sel cuivreux des dits acides s'obtient en soumettant l'acide α diméthylurique, qui est particulièrement propre à cette réaction, à l'action de la liqueur de Fehling.

Description. — On prépare d'abord le sel cuivreux de l'acide α diméthylurique en chauffant une solution alcaline de cet acide avec un excès de liqueur de Fehling. Ce sel se présente sous forme d'une poudre incolore. Puis, pour préparer le dérivé tétrasubstitué, on mélange avec du verre pilé une partie du sel préalablement séché dans le vide à 100°, et on chauffe en vase clos à 120°-130° pendant huit heures avec une partie d'iodure de méthyle et deux parties d'éther. On épuise par l'eau bouillante, on évapore la solution, puis on épuise le résidu par le chloroforme. Ces acides servent à la préparation des xanthines alcoylées.

Procédé pour la préparation par voie humide des acides uriques alcoylés, par Emile Fischer, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 256665. — 26 mai 1896. — 3 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des acides uriques alcoylés consistant à faire agir les combinaisons alcoylées halogénées sur une solution alcaline de l'acide urique ou ses dérivés alcoylés en vase clos à 100° C.

Description : Exemple. — 20 parties d'acide urique sont dissoutes dans 130 parties d'eau et 240 parties de solution normale de potasse. On chauffe avec 88 parties d'iodure de méthyle en autoclave pendant deux heures à 100° en agitant ; puis on décompose par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi 80 °/₀ de rendement. La quantité d'alcali employée est égale à deux molécules, il en est de même de celle d'iodure alcoolique. Avec moins d'iodure une partie de l'acide reste inaltérée.

On prépare d'une manière analogue l'acide diméthylbenzylurique en chauffant 2 parties d'acide α diméthylurique avec 14 parties de potasse normale et 42 parties d'eau ; on laisse bouillir une heure dans un appareil à reflux, et on ajoute 16 parties de chlorure de benzyle. Cet acide fond à 282°-283° (non corrigé), est soluble dans 300 parties d'alcool bouillant, et cristallise en lamelles soyeuses.

Préparation de dérivés de la xanthine en partant des acides uriques alcoylés, par Emile Fischer. — (Br. 256664. — 26 mai 1896. — 3 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les dérivés halogénés des xanthines alcoylées en traitant les acides uriques tétraalcoylés par les dérivés halogénés du phosphore. Dans cette réaction il y a élimination d'un radical alcoolique.



$$3C^5Az^4O^3(CH^3)^4POCl^3 = 3C^5Az^4O^2(CH^3)^3Cl + PO(OCH^3).$$

Description. — Chauffer en vase clos à 160°-165° l'acide tétraméthylurique, avec cinq fois son poids d'oxychlorure de phosphore ; par refroidissement, le produit donne des cristaux. On évapore, traite par l'eau, et il y a cristallisation.

On peut récupérer l'acide tétraméthylurique inaltéré en évaporant, neutralisant et épuisant par le chloroforme. La partie insoluble dans l'eau contient la chlorocaféine et un produit plus riche en chlore que l'on sépare par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. On peut purifier la chlorocaféine en traitant le produit brut par cinq fois son poids d'acide chlorhydrique fumant pendant trois heures à une température de 130°, on évapore à sec, puis on traite par une lessive de soude étendue et froide. On cristallise dans l'alcool pour avoir la chlorocaféine pure.

Le textiloïd, matière plastique, incombustible, remplaçant le caoutchouc, le celluloïd, le cuir, la toile cirée, le linoléum, la nacre, l'écaille, l'ambre, l'ivoire, etc., pouvant être moulée, étirée, ou filée, en plaques, tubes, cylindres, ou fils souples et soyeux présentant l'aspect de la soie, par Cadoret, rep. par *Société Internationale des Inventions modernes.* — (Br. 256854. — 2 juin 1896. — 11 septembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière plastique, consistant à mélanger un produit spécial appelé résinoline résultant de l'oxydation des huiles, à diverses substances.

Description.— On commence par préparer la résinoline. A cet effet, on procède à l'opération suivante : On oxyde de l'huile par un oxyde métallique et l'acide nitrique. On prend les proportions suivantes :

Huile	1 partie
Carbonate métallique (de plomb surtout)	3/4 de partie

On ajoute lentement :

Acide nitrique à 36° . . . . -	1 partie

Après un contact de quelques minutes (?) on saponifie par une partie de potasse caustique ou de soude caustique et 2,5 parties d'eau, puis on décompose le savon ainsi obtenu.

On combine cette résinoline avec deux produits, soit par exemple : 1° résinoline 100 parties; oxyde de zinc, magnésie, Kaolin ou ocre, 20 à 30 parties, alcool méthylique à 90°, 60 parties, matière colorante, quantité suffisante. Laisser en contact trois ou quatre heures. On ajoute de la gomme dammar, et on chauffe à 30-40°. 2° 60 à 40 parties de résines naturelles, 60 parties de résinoline. 3° Cellulose 100 parties, ajouter 60 parties de résinoline, 50 parties d'alcool méthylique. 4° 1 partie de résinoline, 1/2 partie de nitrocellulose, 1/4 camphre, 6 volumes d'éther, 1 volume d'alcool, acétone ou éther acétique, etc., laisser en contact 6 heures. 5° Gélatine, 1 partie glycérine à 28°, 1 partie acide nitrique, chauffer en vaae clos; quand la matière est dissoute, ajouter trois parties de résinoline, laisser en contact une heure Après refroidissement, placer dans une solution de taunin à 8 °/₀ ou d'alun. On peut colorer le textiloïd en blanc ou autre couleur.

Préparation d'une matière dénommée « Paprodapt » et son application à la filtration, à l'épuration, à la désodorisation et à la décoloration des liquides et des gaz, ainsi qu'à la fabrication de l'acier, par Mac Donald. — (Br. 256881. — 2 juin 1896. — 11 septembre 1896.)

Objet de brevet. — Procédé de préparation d'un oxyde de fer magnétique et poreux, obtenu en traitant des matières telles que le peroxyde de fer, ou tous déchets de fer, dans des cornes horizontales, inclinées ou verticales, avec des résidus de pétrole ou d'autres matières carbonées, fournies sous forme de jets, de gouttes ou de nappes minces, ou introduites, quand elles sont solides, en petits morceaux à la partie inférieure de la cornue, où elles se vaporisent, montent à travers la matière du traitement, et s'échappent par un tuyau. La cornue est maintenue à la température du rouge sombre.

Utilisation et application d'une matière résineuse extraite du pyrèthre, par Carles, rue Cotta, 43, Nice. — (Br. 256894. — 29 mai 1896. — 15 septembre 1896.)

Objet de brevet. — Emploi d'une solution alcoolique de résine de pyèthre pour la destruction des insectes.

Procédé de fabrication d'une nouvelle combinaison albumineuse, consistant à faire réagir l'aldéhyde formique sur l'albumine d'œuf, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 256981. — 5 juin 1896. — 17 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'aldéhyde formique sur l'albumine d'œuf.

Description. — 4 kilos d'albumine d'œuf sont mélangés avec 25 grammes d'aldéhyque formique à 40 °/₀, on laisse reposer plusieurs jours et l'on ajoute de l'eau ; on fait bouillir jusqu'à ce que l'aldéhyde formique soit enlevée ; on filtre et évapore à sec dans le vide à basse température. Le nouveau produit précipite par les acides, se redissout dans l'eau et n'est pas précipité par les alcalis. L'alcool le précipite, et le précipité est soluble dans l'eau ; ce nouveau produit présente les autres propriétés principales des albumines.

Perfectionnement dans la fabrication de l'oxyde de zinc, par Hampe et Schnabel, rep. par Chassevent. — (Br. 257030. — 8 juin 1896. — 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé perfectionné de fabrication de l'oxyde de zinc consistant à soumettre à une

température de 150° réglée aussi exactement que possible pendant deux heures, un mélange de sulfate de zinc et de charbon.



$$SO^4Zn + C = ZnO + CO + SO^2.$$

Description. — Pour mettre en pratique ce procédé et obtenir un bon résultat, il faut employer une quantité de charbon égale à 75 % du poids de sulfate de zinc desséché. On peut arriver ainsi avec une température convenable à avoir 78 à 80 % de rendement en oxyde de zinc, et 1/2 à 1 % de sulfure et de sulfate basique.

Perfectionnement à la fabrication des colles d'amidon et de farine, par Higgins, rep. par Chassevent. — (Br. 287051. — 8 juin 1896. — 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec de l'eau acidulée de l'amidon ou de la farine, jusqu'à ce que la liquéfaction soit produite, et que l'on obtienne un liquide opaque ; puis on neutralise l'acide par un alcali ou de préférence du borax, et on laisse refroidir.

Description. — On prend de l'eau que l'on additionne de 1 % d'un acide et l'on fait digérer avec son double poids d'amidon ou de farine, on chauffe 30 minutes environ, jusqu'à ce que la masse soit devenue opale, et l'on termine comme il a été dit dans l'exposé ci-dessus.

La naphtasoléine, produit antiseptique pour blanchiment, par Puntz, 6, avenue Trudaine. — (Br. 257170. — 12 juin 1896. — 26 septembre 1895.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre soluble le naphtol et l'acide salicylique, au moyen d'un alcali pour les mélanger aux eaux de lavage du linge.

Procédé de fabrication d'une poudre à base de cuivre et de chaux pour bouillie, par Von Schenck, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 257034. — 8 juin 1896. — 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une poudre pour bouillie bordelaise à base de cuivre, et d'une chaux hydraulique présentant la composition suivante : Chaux 69,67 %, Silice 15,60, Alumine 4,80, Magnésie 2,26, Potasse 3,35, Soude 1,16, Acide sulfurique 0,83, Oxyde de fer insoluble 0,60, Oxyde de manganèse insoluble 1,50, Eau 0,18.

Description. — On broie 4 parties de cette chaux cuite non éteinte, avec 2 parties de cuivre, on passe au tamis. Pour se servir de cette poudre on en introduit 16 kilogrammes dans 100 litres d'eau par petites portions.

Perfectionnement dans la fabrication des azotites de soude et de potasse, par Lewis Gordon Paul à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 257481. — 22 juin 1896. — 1er octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation des azotites alcalins consistant à ajouter du soufre à de l'azotate et de l'alcali fondu.

Description. Exemple. — Fondre 50 kilogrammes d'azotate de sodium avec 12 kilogrammes de soude caustique à 70 %. La température doit être telle que le soufre ne brûle pas. On ajoute alors 3kg,500 de soufre et après fusion de ce dernier on met 12 autres kilogrammes de soude et 3kg,500 de soufre. On élève alors la température jusqu'à fusion limpide et claire ; on essaie en prenant des tâtes si la réaction est terminée.

Procédé pour rendre indifférent l'acétylène envers les métaux tels que le cuivre, l'argent, le mercure avec lesquels ce gaz forme un mélange explosif, par Isaac, rep. par Casolonga. (Br. 257959. — 9 juillet 1896. — 28 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à priver le gaz acétylène du gaz ammoniaque et de la vapeur d'eau qu'il contient en le faisant passer sur des corps hygrométriques tels que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, etc. Les explosions seraient dues à la présence de la vapeur d'eau.

Perfectionnement dans la fabrication de la céruse, par Tatham, rep. par de Mestral. (B. 257505. — 23 juillet 1896. — 10 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter de la litharge à une solution d'acétate de plomb jusqu'à formation d'acétate tribasique cristallisé et à exposer la masse à l'action du gaz carbonique. En somme ce procédé est presque identique à celui employé à Clichy.

Description. — Pour obtenir un bon résultat avec ce procédé, on prend deux vases ; dans l'un on ajoute une quantité de litharge en morceaux telle que la saturation ne soit pas complète. On transvase dans le second vase et l'on ajoute de la litharge pulvérisée jusqu'à formation de cristaux. Les meilleurs résultats sont obtenus quand la quantité totale de litharge ajoutée à l'acétate neutre est environ deux fois et quart plus grande que celle de l'oxyde de plomb combiné avec l'acide acétique en solution neutre.

Il convient d'ajouter dans le premier vase, 60 % de litharge, et dans le second 40 %. Si l'on n'emploie qu'un seul vase, la température doit être de 27° C. Si l'on emploie deux vases, la température du second sera de 71° C. La solution d'acétate doit être à 16 %, quand on introduit toute la litharge en une seule fois et 13 % quand la litharge est ajoutée à la solution en partie saturée.

Perfectionnement dans la fabrication du verre soluble, par Dr Propfe, rep. par Armengaud aîné (Br. 257637. — 29 juin 1896. — 19 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Fabrication de verre soluble avec sous produit ayant de la valeur consistant à traiter par l'acide sulfurique de la silice mélangée avec le composé alcalin du corps qui doit se combiner à d'autres corps en présence ou non d'un agent réducteur et à fondre le résidu restant après séparation du sous-produit formé le cas échéant en y ajoutant un agent réducteur dans le four de fusion pour obtenir le verre soluble.

Description. — Si, par exemple, on veut obtenir comme sous-produit de l'acide chlorhydrique, on prend : sable 100 kilogrammes chlorure de sodium 60 kilogrammes, charbon 4 kilogrammes. On chauffe dans une sorte de mouffle ou chambre appropriée. On fait arriver sur le mélange ainsi chauffé 60 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B é. On obtient immédiatement de l'acide chlorhydrique. A 200°, cet acide est complètement chassé. Le résidu est envoyé aussitôt au four de fusion et y est fondu pour l'obtention du verre soluble.

Fabrication de l'acide phyllocyanique et des phyllocyanates ayant pour base un oxyde ou un alcaloïde, par Guillemen à Saint-Cernin de Larche (Corrèze). (Br. 257751. – 15 juin 1896. — 21 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide phyllocyanique consistant à faire bouillir des feuilles avec un alcali, puis à précipiter l'acide au moyen d'un acide minéral ou autres.

Description. — On chauffe d'abord à la vapeur 14 litres de lessive de soude à 42° B. avec 18 litres d'eau ; on ajoute 5 à 6 kilogrammes de feuilles, puis après dissolution, ou additionne d'une nouvelle quantité de feuilles jusqu'à concurrence de 100 kilogrammes. On laisse déposer, filtre, et exprime, puis on décompose par l'acide chlorhydrique à 18° B. On obtient ainsi l'acide phyllocyanique (?) sous forme de précipité blanc verdâtre.

On peut faire les phyllocyanates par action de la base, dont on veut obtenir le sel, sur l'acide, ou par double décomposition.

Procédé pour obtenir des combinaisons de l'aldéhyde formique avec des albumines, protéines, fibrines etc., par Classen, rep. par Thirion. (Br. 257968. — 10 juillet 1896. — 28 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons d'albuminoïdes avec l'aldéhyde formique, consistant à faire réagir les deux composés à haute température et même sous pression, à continuer à chauffer le produit de la réaction obtenu à 110°-120°, à l'épuiser avec de l'eau ou les bisulfites et à sécher à 110°.

Description. — Formol et sérum du sang. — Prendre 500 centimètres cubes d'albumine purifiée et quantité égale de sérum de sang avec 50 centimètres cubes de formol à 40 $^0/_0$; évaporer et sécher au bain-marie, puis chauffer à 110° C.— 120° C. pulvériser, passer au tamis, faire bouillir et filtrer ; faire rebouillir, filtrer de nouveau, enfin sécher à 110° C.

2° *Formol et Caséine.* — 500 grammes de caséine, 500 centimètres cubes de formol à 40 $^0/_0$; chauffer en autoclave 4 à 5 heures à 100°-110° et opérer enfin comme ci-dessus.

3°) *Formol et glutine.*— 500 grammes glutine, 250 centimètres cubes de formol à 40 $^0/_0$. Opérer comme il a été indiqué pour les préparations précédentes. Avec chondrine, fibrine et gélatine on opère de même.

Nouvelle électrode papillon, par Société l'electro-chimie, rep. par de Mestral. (Br. 257949. — 9 juillet 1896. — 28 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Electrode destinée à l'électrolyse à froid, c'est-à-dire à une température inférieure à 100° C. en solution aqueuse, pouvant servir notamment à la transformation des chlorures en chlorates.

Description. — Cette électrode est constituée par une anode et une cathode dans laquelle, partie charbon, ou métal précieux, de l'anode baigne entièrement dans l'électrolyte et est complètement enveloppée par la cathode qui n'est active que d'un côté seulement, et dont la forme permet de canaliser les gaz émis, de façon à créer une circulation très active qui dépolarise complètement les électrodes.

Perfectionnement dans la fabrication du blanc de céruse, par Brouwne, rep. par Brandon. (Br. 257868. — 7 juillet 1896. — 26 octobre 1896.)

Objet du brevet — Procédé consistant à décomposer par électrolyse de l'azotate ou de l'acétate de soude : l'anode en plomb est attaquée par l'acide, l'alcali formé se rend à la cathode. On décompose le sel de plomb produit par l'alcali, on carbonate l'hydrate formé.

Procédé de fabrication du phosphore, par Joudrain, rep. par Blétry. (11 juillet 1896. — 30 octobre 1896.)

Objet du brevet — Procédé d'extraction du phosphore consistant à retirer le phosphore d'un phosphure métallique, soit par dissociation, phosphures de baryum de cuivre, de magnésium et d'étain, soit par déplacement par un autre corps tel que carbone, silicium, etc., le phosphore se dégageant à l'état de phosphore et étant recueilli par condensation ou autres moyens ou sous forme d'autres combinaisons, phosphures de cuivre, d'étain, etc., par exemple en faisant passer la vapeur de phosphore sur ces métaux, ou bien à l'état d'acide phosphorique ou de composés oxygénés inférieurs du phosphore et leurs différents sels obtenus par oxydation.

Les phosphures métalliques peuvent être préparés au moyen des phosphates métalliques par le carbone ou l'hydrogène et à l'aide de moyens de chauffage appropriés ou bien au moyen du creuset électrique.

Quand on opère au creuset electrique il y a formation de carbure de calcium si l'on emploie le phosphate de chaux. La production du phosphure et celle du phosphore peuvent avoir lieu simultanément ou séparément.

Procédé pour extraire le tartrate de chaux, la crème de tartre et l'acide tartrique de toutes espèces de matières, produits secondaires, produits à moitié traités et déchets renfermnat de l'acide tartrique, par Dr Schmitz et Tœnges, rep. par Thirion. (Br. 258141. — 17 juillet 1896. — 5 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide tartrique ayant pour but l'extraction de cet

acide de tous les produits ou déchets qui en contiennent et consistant essentiellement à traiter les liqueurs tartriques par de l'hypochlorite de chaux avant de les traiter par le chlorure de calcium.

Description. — On transforme l'acide tartrique en tartrate de soude en faisant bouillir en liqueur sodique en excès les solutions qui contiennent l'acide ; puis, on filtre et l'on ajoute de l'hypochlorite jusqu'à ce que la liqueur soit devenue jaune clair vineux en chauffant au besoin. On neutralise par l'acide chlorhydrique ou acétique dilués, de manière à avoir une neutralisation exacte. On additionne de chlorure de calcium.

On traite le précipité de tartatre de chaux par la soude, on fait bouillir, puis on décolore par l'hypochlorite et on procède comme ci-dessus. Le tratrate de chaux que l'on obtient de nouveau est décomposé ; on le transforme en tartrate de potasse, on ajoute encore de l'hypochlorite, enfin on précipite l'acide à l'état de crème de tartre.

Procédé de fabrication d'aldéhydes aromatiques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. (Br. 258051. — 13 juillet 1896. — 3 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques en oxydant la monobenzylaniline, ses homologues ou leurs produits de substitution par le permanganate de potasse à froid, puis en décomposant les dérivés benzylidéniques obtenus en aldéhydes en les traitant par les acides minéraux.

Description. Exemple. — Dissoudre en solution neutre ou alcaline de la benzylaniline par de l'acétone dans un alambic muni d'un agitateur. On introduit lentement en refroidissant bien et en remuant vivement une solution saturée à froid de 12^{kg} 1/2 de permanganate pour 18 kilogrammes de benzylaniline.

Quand la liqueur est décolorée, on sépare le bioxyde de manganèse ; on distille pour enlever l'acétone à une chaleur modérée. Alors on ajoute 10 à 15 kilogrammes d'acide chlorhydrique ou autre en quantité équivalente et on fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'aldéhyde, tandis que l'aniline reste à l'état de chlorhydrate.

Perfectionnement dans l'électrolyse des sels solubles, par Outhenin-Chalandre, rep. par Thirion. (Br. 258145. — 17 juillet 1896. — 5 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but, dans l'électrolyse du chlorure de sodium, d'obtenir du chlore pur et d'annuler les réactions secondaires produites.

Description. — Pour annihiler l'oxygène qui se dégage à l'anode, on produit d'une façon continue de l'hydrogène dans l'électrolyse et cela en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Perfectionnements aux filtres en amiante, par Breyer, à Vienne (Autriche), rep. par Armengaud jeune. (Br. 245943. — 19 mars 1895. — 28 juin 1895.)

Objet du brevet. — Filtre régénérable en amiante caractérisé par une chaudière renfermant des vases creux à parois poreuses, disposés verticalement en certain nombre, de section lenticulaire et enduits d'un mortier d'amiante et de verre soluble aggloméré et forcé dans le tissu enveloppant, puis silicaté pour le rendre propre au lavage et rendu en même temps imperméable aux microorganismes par un mélange d'amiante et d'alumine hydraté broyé très finement. Les extrémités inférieures de ces vases filtrants sont reliés à un pied servant à l'éduction simultanée du liquide et des gaz et communiquant avec le tuyau collecteur pour l'eau filtrée. La chaudière peut être mise en communication par des tubulures avec la conduite d'eau à filtrer et la conduite du liquide stérilisé ainsi qu'avec le tuyau pour l'évacuation des crasses (1).

Perfectionnement apporté à la fabrication des carbures alcalino-terreux et terreux, par Bullier, rep. par Chassevent. (Br. 252808. — 28 décembre 1895. — 11 avril 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au mélange, des matières destinées à produire un corps susceptible d'abaisser le point de fusion, tel que le spath-fluor dans le cas du carbure de calcium, dans la proportion de 10 $^0/_0$ (2).

Procédé perfectionné pour faire l'oxyde de plomb, par Benfield, rep. par Thirion. (Br. 252903. — 31 décembre 1895. — 16 avril 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'oxyde de plomb consistant à oxyder du plomb réduit à l'état pulvérulent au sein de l'eau par un courant d'air.

Description. — On agite le plomb à l'état granuleux en présence de l'eau dans un récipient convenable et on introduit en même temps de l'air dans la masse dans le but de la pulvériser. Le plomb s'oxyde en partie sous l'influence de ce traitement. On sépare la partie oxydée de celle qui ne l'est pas et en même temps des parties plus grossières de plomb métallique. Pour achever l'oxydation des parcelles non complètement oxydées ou mieux de l'oxyde qui a été séparé et qui contient encore du plomb à l'état métallique, on recommence l'opération en introduisant un gaz oxydant qui complète l'oxydation (3).

(1) Ce brevet ne nous a été communiqué que tout récemment, ce qui explique le retard apporté à sa publication.— (2) id. — (3) id.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

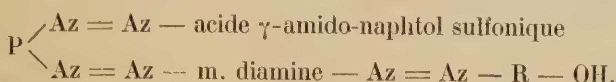
BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

PRIS A PARIS, BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Gerber et Thabuis.

Procédé de production de matières colorantes polyazoïques dérivées de l'acide amido-naphtol sulfonique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes. — (253881. — 11 février 1896. — 22 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de production de matières colorantes de la formule générale.



$$P\left\langle\begin{array}{l}Az = Az \text{ — acide } \gamma\text{-amido-naphtol sulfonique}\\ Az = Az \text{ — m. diamine — } Az = Az - R - OH.\end{array}\right.$$

P = reste de paradiamine, et Az = Az — R — OH = diazo d'un acide amidonaphtophénolsulfonique ou carboxylique.

Description. Exemple. — 13 kg. 2 d'acide amido-salicylique sont diazotés et ajoutés à la solution acidulée par l'acide acétique de 11 kilogrammes de métaphénylène diamine. On additionne de soude pour dissoudre le colorant et on ajoute à la solution ainsi formée la combinaison intermédiaire produite par la diazotation de 24 kg. 4 de dianisidine et on combine enfin en solution alcaline avec 24 kilogrammes d'acide amido-naphtol sulfonique Le colorant se dépose sous forme d'un précipité noir teignant le coton non mordancé en noir foncé, et se fixant aussi par les mordants de chrome.

Production de matières colorantes azoïques basiques en partant des sels des trialkylammonium-naphtols, par Société Rod. Geigy à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (253982. — 14 février 1896. — 27 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation des colorants provenant de trialkylammonium-naphtols basé sur ce fait que les amido-naphtols ne contenant pas les groupes AzH^2 et OH dans le même noyau se transforment par alkylation complète de AzH^2 en sels des composés trialkylammoniacaux correspondants. Le groupe trialkylammonié n'est pas auxochrome, mais rend solubles les colorants au même titre que la sulfonation. Ces colorants se préparent par la méthode générale d'alkylation.

Description. Exemple. — On dissout 12 kg. 1 de m.-xylidine dans 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé et 200 litres d'eau, puis, on diazote avec du nitrite de sodium. On fait couler le composé diazoïque ainsi obtenu dans une solution de β^1 triméthylammonium β^4 naphtol, additionné de soude (10 kilogrammes). Le colorant se sépare sous forme d'un précipité rouge écarlate soluble dans l'eau.

Perfectionnement dans la production des laques ou combinaisons de matières colorantes organiques ou inorganiques étant insolubles dans l'eau, par Mac-Kenzie, chimiste à Jersey-City (Amérique) rep. par Gudmann. — (254037. — 18 février 1896. — 30 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de laques par électrolyse, en plaçant dans un liquide convenable les bases fondamentales des couleurs et à soumettre la solution ou mélange à l'action d'un courant électrique appliqué par le moyen d'électrodes en métal oxydable qui reste en contact avec la laque.

Description. — On dissout d'abord, on met en suspension dans le liquide employé les bases fondamentales des matières colorantes, soit organiques soit inorganiques, telles que acide chromique, alizarine cochenille, et l'on soumet ensuite à l'action d'un courant électrique constant, les électrodes étant en aluminium ou autre métal ou leur mélange ou alliage de manière à obtenir la laque désirée. Le courant doit avoir dix volts et les électrodes être rapprochées dans le liquide, et avoir une surface suffisante pour conduire une grande quantité d'électricité à travers l'électrolyte sans produire une température élevée.

Procédé de préparation de matières colorantes dites : Colorants diamidés teignant le coton mordancé, par Société pour l'Industrie Chimique à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud jeune. — (254102. — 19 février 1896. — 2 juin 1896.)

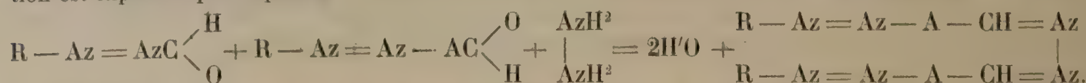
Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants par la condensation d'une molécule de diamine AzH^2AzH^2 avec deux molécules identiques ou différentes de colorants aldéhydo-monazoïques qui résultent de la combinaison des paradiazoaldéhydes aromatiques avec des amines aromatiques, des phénols, des amidophénols, etc. Ces nouveaux colorants répondent à la formule générale :



$$R - Az = Az - A - CH = Az - Az = CH - A - Az = Az - R.$$

R désignant une amine aromatique, phénol, amido-phénol etc.

A un radical phényl, tolyle, sulfophénylique de paradiazobenzaldéhyde, ou tolylaldéhyde. La réaction est exprimée par l'équation :



$$R - Az = AzC\begin{cases} H \\ O \end{cases} + R - Az = Az - AC\begin{cases} O \\ H \end{cases} + \begin{matrix} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} R - Az = Az - A - CH = Az \\ | \\ R - Az = Az - A - CH = Az. \end{matrix}$$

Description. Exemple. — Trois parties de la matière colorante diazoïque dérivée de la paradiazobenzaldéhyde et de l'acide orthoxytoluylique, ou mieux une quantité équivalente du colorant à l'état de pâte sont mises en suspension dans 500 litres d'eau et additionnées de 12 parties d'acide acétique à 40 °/₀. D'autre part on dissout 0,8 partie de sulfate d'amine, 0,6 de soude et 59 parties d'eau. On ajoute cette solution à la liqueur contenant le colorant en suspension. On chauffe d'abord au bain-marie et finalement à 80°-90°, et l'on amène ensuite avec de l'eau à 1000 parties : on additionne de 6 parties de carbonate de sodium, on laisse digérer à chaud assez longtemps, puis on ajoute enfin du chlorure de sodium, on filtre, presse et sèche. Poudre jaune peu soluble dans l'eau chaude, teint le coton non mordancé en jaune pur. On peut varier le mode de préparation.

Procédé pour la transformation des thiosulfonates, des indamines et des indophénols en colorants thiaziniques, par Société pour l'Industrie Chimique à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud jeune. — (254366. — 29 février 1896. — 10 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation des thiosulfonates, des indamines et indophénols en colorants thiaziniques consistant à traiter ces thiosulfonates par de l'acide sulfurique monohydraté additionné ou non d'acide fumant, d'acide chlorosulfurique, de pyrosulfates, de chlorure, etc., déjà à la température ordinaire ou à une température comprise entre 60° et 80° C.

Description. Exemple. — Cinq parties d'indamine thiosulfonate obtenu par oxydation de quantités équivalentes de métatoluylène diamine et d'acide paramido-diméthylaniline thiosulfonique sont bien mélangées avec cinq parties de sulfate de soude bien exempt d'eau et le mélange ainsi obtenu est versé peu à peu, en ayant soin de bien agiter, dans un mélange de trente parties d'acide sulfurique monohydraté et de quinze parties d'acide chlorosulfurique. On abandonne la masse à elle-même au repos en vase clos pendant quelques heures, puis on chauffe au bain-marie pendant une heure. Après refroidissement, la matière est versée dans trois cents parties d'eau et, si cela est nécessaire, soumise à une filtration. Par addition de chlorure de sodium et de chlorure de zinc la matière colorante se précipite sous forme d'une masse fondue à reflets bronzés. Si on ajoute à une dissolution bouillante de ce colorant dans l'eau distillée une solution d'iodure de potassium, l'iodhydrate du colorant cristallise sous forme d'aiguilles brunes brillantes. Ce colorant teint le coton au tannin en une nuance bleue pure plus rougeâtre que celle obtenue avec le bleu de méthylènediamine thiosulfonate.

Procédé de préparation de composés azoïques secs et stables consistant à précipiter les combinaisons diazoïques de leur solution à l'aide de sels des métaux lourds et de sel marin, à sécher les produits obtenus, et leur application à la teinture et à l'impression, par Suender, rep. par Casalonga. — (254650. — 9 mars 1896. — 19 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter sous forme de sels doubles, les dérivés diazoïques obtenus avec la paranitraniline, la dianisidine l'α-naphtylamine, la β-naphtylamine, la benzidine, la tolidine, l'amido azobenzol à l'aide de sels de métaux lourds, notamment de zinc et d'étain avec addition de chlorure de sodium, à presser et à sécher le précipité ainsi obtenu.

Description. Exemple. — On diazote de la manière ordinaire quatre parties de nitraniline et on ajoute à la solution dix parties de chlorure stannique à 50° B, il se forme un précipité cristallin, on achève la précipitation par le chlorure de sodium, on sèche à une température d'environ 30°-33° C. Le produit ainsi obtenu mis en dissolution peut servir directement sans glace à la teinture ou à l'impression des matières textiles mordancées au naphtol.

Nouvelle matière colorante rouge et son procédé de fabrication, par Genvresse et Société Chimique des Usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, rep. par Rabilloud. — (254718. — 11 mars 1896. — 22 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière colorante rouge consistant à traiter le disulfure de diphénylène $(C^6H^4)^2S^2$ de Stenhouse par l'acide sulfurique, cette matière pouvant servir de point de départ pour l'obtention d'autres colorants. Ce produit a toutes les propriétés d'un triphénol.

Description. — On chauffe pendant deux heures en vase fermé une partie de disulfure de diphénylène avec une partie d'acide sulfurique à 60 °/₀ d'anhydride à une température d'environ 100°. On verse dans l'eau et l'on sépare l'acide sous forme de sel de baryum. On obtient par évaporation une matière colorante rouge à reflets mordorés insoluble dans l'acide acétique cristallisable et soluble dans l'eau, insoluble dans le benzène. Elle teint la laine, le coton, la soie non mordancés ; le coton mordancé l'est également.

Procédé de préparation de l'acide orthosulfonique de la benzaldéhyde et des matières colorantes qui en dérivent, par Société Rod. Geigy à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud jeune. — (254742. — 13 mars 1896. — 23 juin 1896.)

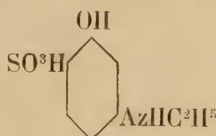
Objet du brevet. — 1° Procédé ayant pour but la préparation de l'acide benzaldéhydorthosulfonique consistant à chauffer les dérivés orthohalogénés de la benzaldéhyde avec des solution des sels neutres de l'acide sulfureux en vase clos à une température élevée. 2°) Préparation de matières colorantes nouvelles bleu vert résistant aux alcalis et appartenant à la série du vert malachite par condensation de l'acide

benzaldéhyde orthosulfonique avec deux molécules de la même amine ou d'amines différentes aromatiques alcoylées ou leurs acides sulfoniques, telles que la monométhyl, monoéthyl, diméthyl-diéthylaniline, etc.

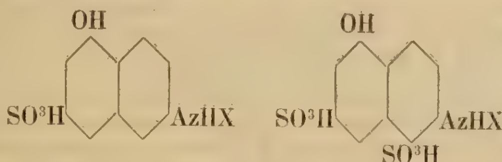
Description. — On chauffe en autoclave pendant six heures à 190°-200° au bain d'huile, 50 litres d'une solution de bisulfite de soude à 40° B. diluée avec 150 litres d'orthochlorobenzaldéhyde ; il n'est pas nécessaire de dépasser 7 à 8 atmosphères. Après l'ouverture de l'autoclave on ajoute 13 kilogrammes d'acide sulfurique, puis on chasse l'acide sulfureux par l'ébullition ainsi que les traces d'orthochlorobenzaldéhyde qui ne sont pas entrées en réaction. La solution préalablement filtrée après refroidissement contient, outre le sel de Glauber, l'acide benzaldéhydesulfonique, tandis que sur le filtre est resté de l'acide orthochlorobenzoïque qui avait pris naissance dans la réaction. La solution peut servir directement à la formation de matières colorantes. Ainsi on chauffe par exemple, pendant 15 heures, au réfrigérant ascendant, 186 kilogrammes d'une solution contenant 10 % d'acide benzaldéhyde orthosulfonique avec trente kilogrammes de diméthylaniline et 3 kilogrammes d'acide sulfurique. Puis, on neutralise après avoir chassé la diméthylaniline en excès, on étend d'eau à 5000 litres, on acidule avec de l'acide chlorhydrique ou acétique, on oxyde par le bioxyde de plomb, et on isole enfin la matière colorante par les procédés connus.

Production de nouveaux colorants dérivés de l'acide amido-naphtolsulfonique, par Farbwerke-Mülheim anciennement Léonhardt et Cie à Mulheim s/ Mein (Allemagne), rep. par Armengaud jeune. — (254915. — 19 mars 1896. — 15 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de production de nouveaux colorants dérivés des acides amido-naphtolsulfoniques, et mode de préparation de ces acides, surtout de l'acide éthylamidonaphtolsulfonique



qui jouit de la propriété de produire des diazos ayant une grande offinité pour le coton, ainsi que d'autres acides de la constitution suivante :



dans lesquels X désigne un résidu alcoolique. Ces derniers peuvent être employés comme le précédent, et être combinés aux diazos de la façon suivante :



où R et R_1 désignent des radicaux aromatiques.

Description. — On prépare l'acide éthylamidonaphtolsulfonique en traitant l'éthyl-β-naphtylamine sous forme de chlorhydrate par trois fois son poids d'acide sulfurique monohydraté et l'on ajoute ensuite à une température de 40° de l'acide fumant à 20 % d'anhydride. Il se forme un mélange d'acides sulfoconjugués peu solubles dans l'eau, mais dont l'un forme un sel de sodium très soluble dans l'alcool ; c'est l'acide A.

Si l'on chauffe l'éthylnaphtylamine sulfonée à 140° pendant quelques heures avec l'acide sulfurique monohydraté, on obtient un nouvel acide B. En sulfoconjuguant ces acides à 100°-120° avec cinq parties d'acide sulfurique fumant à 20 % d'anhydride, on a un disulfo soluble dans l'eau. En chauffant cet acide avec de la potasse à 200°, on obtient un acide amidonaphtolsulfonique. On combine cet acide avec le diazo de l'aniline, de la toluidine, de la paraxylidine, etc., etc., et il se forme des matières colorantes allant du rouge au bleu violacé.

Perfectionnements dans la fabrication des couleurs et des produits industriels qui en résultent, par Sartorius et Cie, rep. par Blétry. — (255135. — 28 mars 1896. — 6 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de couleurs à teinte mate consistant à faire un mélange de la matière colorante à employer avec du savon mou, du mucilage, de l'acide salicylique et de la glycérine.

Description. — On prend :

Savon mou.	1620 grammes	Acide salicylique . .	225 grammes.
Mucilage	454 centilitres	Glycérine	170 centilitres
Essence de mirbane. . . .	28 centil. 5	Eau	57 à 114 centilitres

On mélange le tout, on broie très finement de manière à obtenir une masse bien homogène. Ensuite on mêle ensemble :

Mélange ci-dessus	57 centilitres
Couleur	680 grammes

On broie bien finement.

Procédé de préparation de bases nouvelles dérivant en même temps de la benzidine et de la diphénylamine, ainsi que des matières colorantes qui en dérivent, par ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (255157. — 28 mai 1896. — 6 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de bases nouvelles consistant à faire réagir l'orthochloro a-m-nitrobenzènesulfo dérivé de la paranitrochlorobenzine sur la benzidine en proportions équivalentes

$$D\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + C^6H^3\begin{cases} SO^3H \\ AzO \\ Cl \end{cases} = D\begin{cases} AzH - C^6H^3(SO^3H) - AzO \\ AzH^2 \end{cases} + HCl$$

et l'on obtient, en réduisant le produit ainsi préparé, une solution acide ou alcaline en dérivés de la constitution

$$AzH^2 - D - AzH - C^6H^3(SO^3H) - AzH^2.$$

Description. Exemple. — Dissoudre 25 kg. 8 de sel de soude de l'acide ortho-chloro-amido-nitrobenzènesulfonique et 18 kilogrammes de benzidine dans l'alcool dilué à 50 % d'eau. On chauffe en vase clos pendant six heures, à 150°. Lorsque la réaction est terminée on réduit 49 kilogrammes de sel de soude ainsi obtenu par 50 kilogrammes de sulfure de sodium.

Préparation d'une nouvelle matière colorante dérivée de la dinitro-naphtaline $\alpha_1\ \alpha_4 = 1{:}8$ par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (255452. — 10 avril 1896. 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière colorante bleue soluble par l'action des sulfites et bisulfites alcalins sur la dinitronaphtaline $\alpha_1\ \alpha_4$.

Description. — Chauffer à 80°C. 10 kilogrammes de dinitronaphtaline finement pulvérisée avec 800 d'eau, 10 de glucose, 20 de bisulfite à 38°B et 20 de soude caustique à 30°B. Quand la réaction est terminée, on ajoute 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, puis on précipite le colorant par le chlorure de sodium.

Préparation de matières colorantes teignant directement le coton en vert solide et en brun solide par l'action de polysulfure de sodium sur des composés aromatiques déterminés, en présence ou non de sels métalliques, par LEPETIT, DOLFUS et GANSIER, rep. par ARMENGAUD jeune. — (255473. — 11 avril 1896. — 21 juillet 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de matières colorantes teignant en vert par l'actiondes sulfures et polysulfures alcalins sur le paranitro ou le paraamidophénol et leurs homologues en présence de sels de cuivre. 2°) Préparation d'un colorant brun noirâtre ou jaunâtre par l'action des sulfures alcalins sur l'acide naphtolsulfonique de Schœffer, les dérivés de l'aldéhyde formique avec la dioxybenzine, la trioxybenzine et les acides carboxylés ou sulfoconjugués du paranitro et du paraamidophénol, etc., leurs produits de substitution etc., en chauffant une molécule de dérivés hydroxylés de la benzine avec deux molécules d'aldéhyde formique en présence de HCl.

Description. Exemple. Couleur verte. — 11 kilogrammes de sulfure préparé avec une partie de soude caustique, une partie d'eau et 0,950 de soufre, 600 de sulfate de cuivre dissous dans 6 litres d'eau sont mélangés avec 1 k. 250 de paranitrophénol cristallisé. On chauffe jusqu'à fort dégagement d'ammoniaque et jusqu'à ce qu'il se produise un épaississement très considérable de la matière. On chauffe alors à 180-200° graduellement pendant 12 heures au plus, jusqu'à ce qu'un échantillon n'augmente pas de coloration. En ajoutant au sulfure avant le sulfate de cuivre 1 kg. 1 2 de soude, les nuances sont plus vives et d'un vert plus pur. Le produit est facilement soluble dans l'eau et se fixe directement sur le coton à l'ébullition, mais il ne noircit pas à l'air comme le noir Vidal.

Couleur brune. — 1 molécule de résorcine, 2 molécules d'aldéhyde formique sont ajoutées peu à peu à 8 kilogrammes de sulfure et l'on opère comme ci-dessus.

Préparation de matières colorantes de la série de la rosinduline, par ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (255885. — 27 avril 1896. — 5 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide phénylrosinduline sulfonique par l'action de l'aniline sur les produits du brevet français n° 249990. — 30 août 1895. Oxydation simultanée de l'α-naphtylamine et de ses dérivés, et de l'acide o-amidophénylamine sulfo ou de ses homologues.

Description. Exemple. — 1°) 10 kilogrammes d'acide rosinduline sulfonique, 30 kilogrammes d'aniline, 5 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline sont chauffés pendant deux heures à 165°-170°. Quand la réaction est terminée, on isole l'acide qui est en cristaux verts difficilement solubles dans l'eau. Son sel de soude est peu soluble. Il teint la laine en bain acide en bleu rouge.

2°) *Acide rosinduline trisulfonique.* — On prend : acide sulfurique fumant à 32 % d'anhydride 30 parties, acide rosinduline sulfonique 10 parties, on chauffe à 30-35°, puis à 65-70°, enfin on jette sur la glace et on isole à la manière ordinaire l'acide rosinduline trisulfonique ainsi obtenu.

Procédé de préparation de matières colorantes diazoïques et basiques, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (256156. — 6 mai 1896. — 17 août 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de matières colorantes dérivées des ammoniums quaternaires dont la préparation est indiquée dans le brevet n° 249227, consistant à combiner les dérivés azoïques avec les diazoïques, ou à transformer en diazos les matières colorantes aminoazoïques contenant le

groupement et à combiner ces diazos avec des aminophénols etc. 2°) A combiner les oxy ou amido-azoïques avec des diazos d'ammoniums quaternaires.

Description. — 3 kg. 77 de chlorhydrate de méta-triméthylammonium phényl azo-α naphtylamine obtenu par la réaction du m-diazophényltriméthylammonium sur la naphtylamine, sont dissous dans environ 150 litres d'eau, diazotés par addition de 2kg.4 d'acide chlorhydrique et 0 kg. 69 de nitrite. On fait couler la solution diazotée dans une solution de 11 kilogrammes de résorcine à laquelle on ajoute trois kilogrammes d'acétate de sodium. on fait bouillir après quelques temps et on précipite par le sel marin.

Procédé pour la fabrication de leuco dérivés de l'anthraquinone, par « FARBENFABRIKEN » anciennement BAYER et Cie, rep. par DABLAR. — (256258. — 12 mai 1896. — 18 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour la fabrication de leuco dérivés de l'anthraquinone consistant à traiter par des agents réducteurs convenables en solution acide, alcaline, ou neutre, la purpurine, l'alizarine pentacyanine, l'alizarine Bordeaux.

Description. — 1°) Délayer 50 kilogrammes de purpurine sèche finement pulvérisée dans 200 à 400 kilogrammes d'acide acétique, chauffer à 70–80° et introduire peu à peu de la poudre de zinc jusqu'à 25 kilogrammes. La réaction est terminée quand un échantillon se dissout en jaune. Si l'on ajoute 50 kilogrammes de poudre de zinc, et en continuant la réaction jusqu'à ce qu'un échantillon chauffé à 80° avec de l'acide sulfurique concentré ne donne plus de quinizarine, on obtient la leucoquinizarine fusible à 150° transformable en quinizarine à 130° avec de l'acide sulfurique ; c'est peut-être l'hydrure de quinizarine de Liebermann. 2° Alizarine bordeaux en pâte à 20 °/₀ 200 kilogrammes ; eau, 800 ; ammoniaque à 20 °/₀, 200 ; lessive de soude à 34°, 65. Ajouter peu à peu 50 kilogrammes de poudre de zinc, chauffer à 70°-80°. Quand la réduction est terminée, verser 400 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 33 °/₀ étendu d'eau. Le leucodérivé se sépare sous forme de flocons jaunes que l'on recueille. On peut remplacer l'alizarine bordeaux par l'alizarine-pentacyanine.

Procédé de préparation de matières colorantes polyazoïques brunes. — (256742. — 28 mai 1896. — 7 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter à nouveau les corps intermédiaires résultant de la combinaison d'une molécule de paradiamine et d'une molécule d'acide $\alpha_1\ \beta_3$ respectivement $\alpha_1\ \beta_4$ naphtylaminemonosulfonique, à combiner ensuite, d'abord avec une molécule de phénol, puis une molécule d'un dérivé d'une métadiamine comme le brun Bismarck ou bien les chrysoïdines dérivant de l'acide sulfanilique, de l'acide naphtionique, de l'acide amidosalicylique, de l'acide γ-amidonaphtol sulfonique de l'acide amidonaphtolsulfonique.

Production d'une nouvelle naphtylènediamine monosulfonée et des matières colorantes azoïques et tétrazoïques en dérivant, par SOCIÉTÉ LEVENSTEIN, rep. par DANZER. — (256862. — 2 juin 1896. — 11 septembre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Production d'$\alpha_1\ \alpha_2$ naphtylène diamine, monosulfonée β_1 en réduisant le dérivé azoïque obtenu par l'action du diazo dérivé de l'aniline sur l'acide α_1 naphtylamine β_1 monosulfonique. 2°) Préparation de colorants azoïques dérivés de cet acide.

Description. — On prépare le diazo dérivé de l'aniline en quantité suffisante, puis on combine 24 k. 5 d'α_1 naphtylamine β_1 monosulfonée à l'état de sel de sodium dissous dans 500 litres d'eau ; on opère à 15°. Le produit obtenu est pressé, puis ajouté à un mélange bouillant de 36 kilogrammes de limaille de fer, 200 litres d'eau et 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 18° B., on distille l'aniline libre, puis on précipite après filtration la naphtylènediamine sulfonique par un acide. Le corps ainsi obtenu est en aiguilles rougeâtres difficilement solubles et même presque insolubles dans l'eau froide et l'alcool. Sa solution, surtout alcaline, s'oxyde en donnant un corps jaune à solutions fluorescentes. Cet acide diazoté donne des colorants. Ainsi 24 kg. 8 dissous dans 5 kg. 3 de carbonate de sodium et diazotés donnent une couleur jaune tirant sur le brun. Ce corps peut se combiner avec l'acide β-naphtol disulfonique R ou autres pour donner des colorants azoïques. On transforme ces derniers en tétrazos par diazotation. En combinant du β-naphtol par exemple, on obtient de nouvelles matières colorantes.

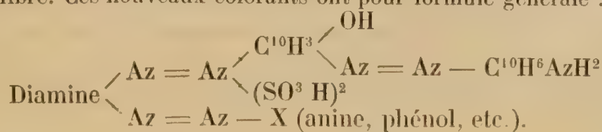
Perfectionnement dans la production d'un sulfacide qui peut être employé dans la production des matières colorantes, par SOCIÉTÉ LEVENSTEIN, rep. par DANZER. — (256863. — 2 juin 1896. — 10 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide phénylamido naphtol monosulfonique en chauffant de la dioxynaphtaline monosulfonée avec l'aniline et ses homologues en présence du chlorhydrate de ces bases à une température de 140 à 160°.

Description. — 26 kilogrammes de dioxynaphtaline sulfonate de sodium, 100 kilogrammes d'aniline et 25 kilogrammes de chlorhydrate sont chauffés à 160° C. L'acide obtenu est incolore et peut se combiner aux diazos pour donner des azos.

Préparation de colorants trisazoïques mixtes, par SOCIÉTÉ « FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES » CI-DEVANT SANDOZ, rep. par ARMENGAUD jeune. — (256950. — 4 juin 1896. — 16 septembre 1896.)

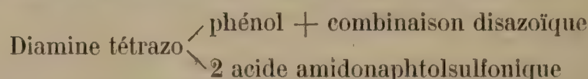
Objets du brevet. — 1°) Procédé ayant pour but la préparation de dérivés trisazoïques teignant le coton sans mordants consistant à copuler en solution alcaline 1 molécule de l'azo simple dérivé de l'acide $\beta_1\ \alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfoné diazoté et de l'α-naphtylamine avec 1 molécule de paradiamine diazotée, puis à combiner le produit intermédiaire avec 1 molécule d'un phénol, une amine, etc. 2°) Production de colorants noirs sur la fibre. Ces nouveaux colorants ont pour formule générale :



Description. — Diazoter 34 kg. 1 du sel sodique de l'acide $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique, ajouter 14 kg. d'α-naphtylamine et 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B. Ajouter après 12 heures de repos 8 kilogrammes soude caustique et 24 kilogrammes soude Solvay. Couler dans 18 kg. 4 de benzidine diazotée, ajouter 23 kg. 9 d'acide amidonaphtol sulfonique γ dissous dans 4 kilogrammes de soude caustique et 300 litres d'eau. Teint le coton en nuances violettes très foncées.

Procédé de fabrication de matières colorantes azoïques brunes tirant directement sur coton au moyen de matières colorantes azoïques primaires dérivées du phénol, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (257135. — 10 juin 1896. — 25 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de production de matières colorantes qui sont caractérisées par la formule



Diamine tétrazo ⟨ phénol + combinaison disazoïque / 2 acide amidonaphtolsulfonique

consistant à combiner une molécule d'une combinaison tétrazoïque dérivée du phénol et à faire réagir sur le corps intermédiaire une molécule d'un acide amidonaphtolsulfonique.

Description. — Faire couler en remuant une solution aqueuse suffisamment diluée de 2 kg. 48 de naphtaline α-azophénol, de 0,4 de soude caustique et 2 kg. 5 de carbonate sodique dans une solution de tétrazo préparée avec 1 kg. 84 de benzidine. Le produit intermédiaire brun foncé ainsi obtenu est additionné de 3 kg. 3 d'amidonaphtol disulfonate de sodium du brevet allemand 53023 et 2 kilogrammes de carbonate de sodium dans une quantité d'eau suffisante. Agiter plusieurs heures et chauffer quelque temps à 50°-60°. Filtrer. Teint le coton en brun violet.

Production de colorants violets pour laine, par Compagnie Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (257136. — 10 juin 1896. — 25 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les diazos des acides périamidonaphtolsulfoniques avec les monoalcoylnaphtylamines.

Description. — Diazoter 32 kilogrammes d'acide périamidonaphtolsulfonique, ajouter ensuite une solution à 60°C du chlorhydrate de 18 kilogrammes de monoalkylnaphtylamine. La formation de la matière colorante est complète au bout de 12 heures environ. On isole comme à l'ordinaire.

Production de matières colorantes pour laine allant du bleu au violet, par Dahl à Barmen (Allemagne), rep. par Armengaud jeune. — (257259. — 15 juin 1896. — 30 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes allant du bleu au violet consistant à oxyder ensemble à molécules égales : d'une part, l'acide diméthyl-paraphénylène-diaminethiosulfonique, diéthylparaphénylène-diaminethiosulfonique et, d'autre part, l'acide β-dinaphtylmétaphénylène-diamine sulfonique et à transformer l'indamine ainsi produite en une matière colorante par la cuisson en solution aqueuse.

Description. Exemple. — Transformer 18 kg. 600 de nitrosodiméthylaniline avec addition de 50 kilogrammes d'acide acétique à 30 % et 50 kilogrammes de thiosulfate de sodium en acide amidodiméthylanilinethiosulfonique, mélanger la solution avec 50 kilogrammes de β-dinaphtylmétaphénylène-diamine disulfonate de sodium dans 1000 litres d'eau. Ajouter lentement, en agitant, un volume de 30 kilogrammes de bichromate de potassium dans 300 litres d'eau, et ensuite 10 kilogrammes de soude calcinée. On chauffe et filtre pour séparer l'oxyde de chrome, enfin on précipite par le chlorure de sodium.

Production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant, dérivées d'acides benzidinesulfoniques, par Petersen, manufacturier à Schweizerhalle près Bâle (Suisse) rep. par Brandon. — (257245. — 15 juin 1896. — 28 septembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi des acides benzidinesulfoniques de Griess (Berichte 14, p. 300) que l'on tétrazote et copule ensuite avec deux molécules d'acide γ-amidonaphtholsulfonique.

Description. Exemple. — Le tétrazo provenant de l'action de 10 kilogrammes de nitrite de sodium sur la quantité calculée d'acide benzidinesulfonique est combiné avec 30 kilogrammes d'acide γ-amidonaphtolsulfonique en solution. On diazote le dérivé intermédiaire, puis on combine avec 23 kilogrammes de métaphénylène-diamine. Teint le coton en bleu noir intense.

Procédé de fabrication de matières colorantes dérivées des composés du cyanogène et de la pyridine, picoline et homologues, par Lemoult, rep. par Chassevent. — (257340. — 18 juin 1896. — 2 octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les dérivés halogénés du cyanogène sur les bases indiquées dans le titre du brevet.

Procédé de préparation de matières colorantes violettes de la série du triphénylméthane par Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz à Bâle (Suisse) rep. par Armengaud jeune. — (257837. — 4 juillet 1896. — 23 octobre 1896).

Objet du brevet. — Préparation de colorants violets à bleu par la condensation de la tétraméthyl, respectivement tétraéthyldiamidobenzophénone avec 1°) les dérivés tertiaires de la β naphtylamine du type de la méthylphényl-β-naphtylamine. — 2°) les dérivés secondaires comme l'α-naphtyl β-naphtylamine.

Description. — Mélanger au bain-marie en vase clos muni d'un agitateur 19 kilogrammes de méthylphényl-β-naphtylamine, 20 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzophénone, 7 kilogrammes de

toluène. Lorsque la masse est bien homogène et refroidie à 30° environ, ajouter 13 kg. 5 d'oxychlorure de phosphore. Au bout d'un quart d'heure la réaction se produit d'elle-même et la température monte à 120°, on la maintient en chauffant au bain-marie. Après refroidissement on broie la masse, on dissout dans 1000 litres d'eau et on précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine en violet pur.

Procédé de production de composés solubles dans les alcalis en teinte jaune au moyen de l'$\alpha_1 - \alpha_4$ et $\alpha - \alpha_3$ dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Bletry. — (258037. — 13 juillet 1896. — 30 octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de production de composés solubles dans les alcalis en teinte jaune et consistant à faire réagir l'acide sulfurique faiblement fumant sur les dinitronaphtalines $\alpha^1 - \alpha^1$ et $\alpha - \alpha^2$ jusqu'à ce qu'un échantillon du mélange versé dans l'eau soit devenu complètement soluble dans les alcalis dilués froids.

Description. — Dans 50 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 12-23 % d'anhydride, ajouter à la température ordinaire 10 kilogrammes de dinitronaphtaline ; la température du mélange ne doit pas dépasser 40° à 50° C. On agite le tout jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve dans l'eau additionnée de soude caustique en donnant une liqueur jaune. On verse dans l'eau, on isole le précipité, on le fait cristalliser dans l'acide acétique glacial.

Il se présente alors en aiguilles jaunes qui un peu au-dessus de 200° brunissent. Le nouveau produit ne contient pas de soufre (ce n'est donc pas un sulfo). Réduit, il donne une base qui oxydée produit une teinte rouge intense.

Procédé de préparation de matières colorantes rouges de la série du triphénylméthane, par Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (258030. — 10 juillet 1896. — 3 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé par lequel on obtient des matières colorantes rouges du triphénylméthane, en condensant la benzaldéhyde orthosulfonée avec les métamidophénols dont le groupe amidé est mono ou diméthylé ou éthylé en chauffant les acides di ou tétralkyldiamido-triphénylméthanesulfoniques dihydroxylés obtenus avec des agents de déshydratation tels que l'acide sulfurique, enfin en oxydant pour transformer les dérivés de l'oxytriphénylméthane en matières colorantes.

Description. — Faire bouillir pendant huit heures 37 kilogrammes d'une solution à 10 % d'acide benzaldéhyde-orthosulfonique (Br. français, n° 242061) avec 7 kilogrammes de diéthylmétaamidophénol dans un appareil à reflux : le dérivé amidoalkylsulfonique du dioxytriphénylméthane obtenu est évaporé à sec et chauffé après pulvérisation avec 40 kilogrammes d'acide sulfurique à une température de 130° à 135° C pendant une heure. On fait bouillir avec 400 litres d'eau et l'on oxyde la liqueur filtrée après refroidissement par du perchlorure de fer à 33° B ; enfin on chauffe pendant quatre à cinq heures à 80°-90° C.

Nouvelles matières colorantes rouges de la série du triphénylméthane dites « Rodazines », par Ville, rep. par Thirion. — (258144. — 17 juillet 1896. — 5 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer 12 heures environ des hydrazines aromatiques et en particulier la phénylhydrazine avec de l'acide rosolique, en condensant dans l'appareil les vapeurs qui se dégagent pendant l'opération. Cette dernière s'effectue en présence d'alcool ou non, et la proportion des hydrazines employées et de l'acide rosolique varient suivant la nuance du colorant à obtenir.

Description. — Résumée dans l'exposé ci-dessus.

Préparation de matières colorantes teignant sans mordants, cert. d'add., au brevet pris le 1er juillet 1893, par Vidal, rep. par Thirion. — (231188. — 3 juin 1896. — 18 septembre 1896).

Objet du brevet. — 1°) Action du soufre sur les paradiamidothiazines ou sur les mélanges pouvant leur donner naissance, soit seules, soit en présence des amido-phénols ou de paraphénylène-diamine.

2°) Action du soufre et de l'ammoniaque ou du phosphore sur les paradiamidothiazines comme ci-dessus.

3°) Action du soufre et de l'ammoniaque sur le paradioxyphényl, respectivement oxyamidodiphényl ou diamido diphénylamine.

4°) Action du soufre ou du sulfure de sodium sur le paranitrooxyazobenzol.

5°) Action du soufre et de l'ammoniaque sur le paramidophénol, soit en milieu sulfuré alcalin, etc , etc.

Autre cert. d'add. du 22 juillet 1896 11 novembre 1896 :

Objet du brevet. — Action du soufre pour la fabrication de noirs, soit seul, soit en présence des sulfures, sur les dérivés trisubstitués de la benzine, de la naphtaline, etc.

Description. Exemple. — Sulfure de sodium 3 kilogrammes. Dinitrophénol 1,840, chauffer à 140°. Après réaction, ajouter soufre 350 grammes.

Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes de l'anthraquinone, cert. d'add. au brevet pris le 3 décembre 1894, par « Farhenfabriken » rep. par Dobbs. — (243315. — 22 juin 1896. — 12 octobre 1896).

Objet du brevet. — Préparation de colorants de l'anthracène consistant à chauffer à l'abri du contact de l'air les leuco dérivés de l'oxyanthraquinone avec des monoamines ou diamines primaires de la série aromatique avec ou sans agent de condensation ou dissolvant neutre. 2°) Remplacer les dérivés de l'oxyanthraquinone par l'anthraquinone elle-même. 3°) Oxydation des leuco dérivés ci-dessus.

Description. Exemple. — 10 kilogrammes d'hydrure de quinizarine, 20 kilogrammes de quinizarine, 300 kilogrammes de paratoluidine. 20 kilogrammes d'acide borique sont chauffés à l'abri de l'air à 110°-130° jusqu'à ce que la quinizarine ait disparu. On oxyde ensuite le leuco dérivé ainsi obtenu en chauffant au contact de l'air de manière à le transformer en vert quinizarine.

Procédé de préparation de couleurs bleues oxaziniques, « Farbwerk Muhlheim » anciennement A. Leonhardt et Cie. 4me addition au brevet n° 74018. — (M. Sc. brevets 1894, p. 130). — Br. allemand, n° 86966. — 16 mars 1894.

Dans le brevet principal et ses additions, on a décrit des colorants obtenus en faisant agir les alcoyl-

nitrosoamidophénols ou crésols sur les métadiamines ou les paradiamines aromatiques. On obtient des couleurs de nuances et propriétés analogues en partant des nitrosodérivés des amidophénols ou crésols non alcoylés, dont la préparation est indiquée dans notre brevet 86068 (brevet suivant).

Les mêmes colorants prennent naissance lorsqu'on part des dérivés acidylés des nitroso-amidophénols et qu'on saponifie les couleurs oxaziniques acidylées. Le rendement est plus favorable par ce second procédé.

Procédé de préparation de dérivés nitrosés des métaamidophénols « Farbwerk Muhlheim » anciennement A. Léonhardt et Cie à Muhlheim s/ Rh. — (Br. allemand 86068 du 16 mars 1894).

En traitant l'acétyl-méta-amidophénol en liqueur très acide par le nitrite de sodium, il se forme transitoirement une nitrosamine qui se métamorphose bientôt en un précipité cristallisé de nitroso-m-acétyl-amidophénol. Ce dernier fournit, par saponification le nitroso-méta-amidophénol.

Le procédé est général et s'applique notamment aux m-amidocrésols :



$$CH^3 : AzH^2 : OH = 1 : 2 : 4 \text{ ou } 1 : 4 : 2$$

Ces nitrosodérivés sont à la fois acides et bases. Ils se dissolvent dans les lessives alcalines étendues en jaune intense ; en jaune aussi, mais plus discret, dans les acides minéraux. Les sels où le nitroso-dérivé fonctionne comme base se dissocient lorsqu'on les étend de beaucoup d'eau.

On obtient ces corps bien cristallisés en milieu alcoolique. Leurs points de fusion n'ont pu être exactement déterminés ; ils sont situés à température élevée et la fusion s'accompagne d'une partielle décomposition.

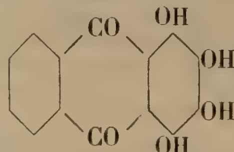
Les nitrosobases elles-mêmes sont un peu solubles dans l'eau d'où l'on peut les déplacer par addition de sel marin.

Préparation d'une couleur basique du groupe des pyrones « Farbwerk Muhlheim » anciennement A. Léonhardt et Cie à Mulheim s/Rhin. 3e addition au brevet n° 59003 et 2e addition au n° 84955 (M. Sc. brevets 1896, p. 141) (Br. allemand 86967. — 5 avril 1895).

L'oxydation de l'oxyde de diéthyldiamidoditolylméthane conduit à une nouvelle matière colorante ayant les propriétés générales des pyronines. Elle teint le coton mordancé au tannin en nuances rouges sensiblement plus orangées que celles préparées suivant notre brevet principal.

Procédé de fixation du groupe hyrdoxyle dans les dérivés anthraquinoniques « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld, addition aux brevets n° 81481 (M. Sc. brevets 1896 p. 3) et 81962 (*ibid.*, p. 51) (Br. allemand 86968. — du 7 juillet 1895).

Le procédé du brevet principal (action de l'acide sulfurique chaud seul ou avec des oxydants) sur l'anthragallol et l'acide rufigallique conduit à des oxyanthraquinones contenant un plus grand nombre d'hydroxyles. En partant de l'anthragallol, on obtient en quantité dominante la tétraoxyanthraquinone représentée par la formule schématique :



Procédé de préparation d'alizarinecyanines à l'aide des dérivés anthraquinoniques par l'action de l'acide perchlorique, « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld, addition au brevet 74353 (M. Sc. brevets 1894, p. 162) (Br. allemand 86969. — 21 juillet 1895).

Au lieu des oxydants précédemment énumérés pour la préparation des alizarinecyanines on peut faire usage de l'acide perchlorique ou des perchlorates. L'action est en général beaucoup plus nette et comparable à celle qu'on obtient au moyen de l'oxygène électrolytique.

Procédé de préparation de laques de strontium des couleurs azoïques, Carl Deneys, à St-Pétersbourg. — (Br. allemand n° 86970. — 27 août 1895).

De belles laques pour la fabrication des papiers peints ou teintés s'obtiennent en déterminant la précipitation d'un colorant azoïque en présence d'un corps blanc ; dans l'espèce on emploie comme support le carbonate ou le sulfate de strontium.

A la solution d'un composé azoïque additionnée de sel de soude on ajoute une quantité équivalente de chlorure de strontium. Le carbonate qui se forme entraîne toute la matière colorante. La laque ainsi obtenue s'étend bien ; les nuances sont brillantes et fraîches.

Si l'on remplace le carbonate par le sulfate de sodium, c'est le sulfate de strontium qui se précipite ; les laques obtenues sont dans ce cas un peu plus bleutées que celles correspondant au carbonate.

Couleurs violettes et bleues basiques obtenues au moyen des alcoylsafranines et des diamines aromatiques « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. (Br. allemand 86971. — 19 septembre 1895).

On chauffe sous pression une safranine avec une diamine aromatique en présence d'un solvant indifférent.

Les colorants dérivés les plus intéressants s'obtiennent au moyen des safranines alcoylées à l'azote et des diamines :

Diamidodiphénylméthane
Diamidoditolylméthane
Diamidodixylylméthane
P. et m. phénylènediamine

Les nuances de ces colorants basiques varient du violet rouge au violet bleu et au bleu pur.

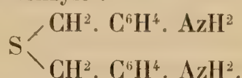
Nouveaux produits de condensation de l'anhydride phtalique et des m-amidophénols dialcoylés. « Baseler chemische Fabrik Bindschedler » à Bâle. Addition au brevet n° 85931 (M. Sc. br., 1896, p. 154) (Br. allemand 87068. — 3 mars 1895).

Les produits de condensation entre un molécule d'anhydride phtalique et un molécule de dialcoyl m-amidophénol peuvent s'obtenir par la simple action des constituants à une température convenable, sans intervention d'agents de condensation ou de solvants.

Il suffit de maintenir le mélange équimoléculaire d'anhydride phtalique et dialcoyl-m-amidophénol pendant longtemps à une température qui exclue la production d'une rhodamine.

Procédé de préparation de bases soufrées. Kalle et Cie à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand 87059 du 14 février 1895).

L'alcool p. amidobenzylique et ses homologues traités par l'hydrogène sulfuré en milieu neutre ou acide, fournissent des bases bien cristallisées. Celle dérivée de l'alcool amidobenzylique a probablement la constitution d'un sulfure de diamidodibenzyle :



On purifie ce corps par cristallisation dans la ligroïne d'où il se sépare en rosettes de fines aiguilles fondant à 105°. Son dérivé dibenzoylé fond à 223° ; le dérivé diacétylé à 188°.

Cette base est identique avec le corps que O. et G. Fischer ont décrit sous le nom d'alcool p. amidobenzylique (Ber. XXIV, 1891, p. 723).

Couleurs oxaziniques basiques. 3e addition au brevet 75753 et 2e au n° 84667 (M. Sc. brevets 1896, p. 140) Farbwerk Muhlheim, anciennement A. Léonhardt et Cie à Muhlheim s/Rh. (Br. allemand 87133. — 28 novembre 1893).

Le brevet 82627 décrit la préparation de nitrosodérivés des monoalcoylamidocrésols par l'action de l'acide nitreux. Dans certaines conditions on évite la formation de nitrosamine ou du moins celle-ci ne prend naissance que d'une façon transitoire et se métamorphose aussitôt en nitrosodérivé.

Les nitrosodérivés ainsi obtenus, de même que les azoïques correspondants, réagissent avec l'α-naphtylamine et ses produits de substitution alcoylés pour engendrer des colorants bleus basiques applicables à la teinture et à l'impression.

Couleurs du groupe des rhodamines teignant sur mordants. 2e addition au brevet 71490 (B. 13016. M. Sc. brevets 1893, p. 265). Badische Anilin und Sodafabrik Ludwigshafen s/Rh. (Br. allemand 87174. — 16 février 1894).

Dans le brevet 71490, on a décrit la préparation de colorants obtenus par l'action de certains alcools sur les rhodamines en présence d'acides minéraux.

Les alcools peuvent être remplacés par du pyrogallol et les acides minéraux par des agents déshydratants comme l'oxychlorure de phosphore, suivant le procédé décrit dans le brevet 84636 (M. Sc. brevets 1896, p. 140).

Préparation d'un acide sulfoconjugué de la série du vert malachite. Rod. Geigy à Bâle (Br. allemand 87176. — 15 novembre 1895).

On condense le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'acide m-toluène sulfonique. Par oxydation du leucodérivé de condensation, on obtient une matière colorante bleue-verte soluble dans les alcalis et teignant en nuances qui ne changent pas à la lumière artificielle.

Procédé de préparation de rosindulines. Addition au brevet n° 86943 (M. Sc. brevets 1896, p. 162). Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, Berlin. — (Br. n° 87207 du 20 décembre 1895).

Il a été décrit dans le brevet principal un procédé de préparation de rosindulines qui consiste à oxyder un mélange d'α-naphtylamine ou d'un de ses dérivés avec l'acide o-amidodiphénylamine sulfonique.

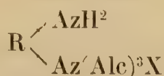
On obtient des couleurs du même groupe en remplaçant cet acide par l'un de ses homologues. Les plus intéressantes ont été obtenues au moyen des acides o-amidophényl-p-tolylaminesulfonique et o-amidophényl-p-tolylaminesulfonique.

Ces acides se préparent suivant le même procédé que l'acide o-amidodiphénylaminesulfonique.

Les nouveaux colorants sont en général de nuances un peu plus jaunâtres que celles obtenues suivant le brevet principal.

Procédé de préparation de couleurs azoïques dérivées des bases amido-ammoniums. Farbwerke anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand, n° 87257. — 23 avril 1895).

Les bases ammoniums du type général



R étant un reste aromatique, peuvent être diazotées et unies à des amines ou phénols pour engendrer des matières colorantes dont plusieurs présentent un grand intérêt. Ce sont des colorants basiques teignant sur coton mordancé au tannin et remarquables par la stabilité de leurs nuances à l'égard des acides.

On aboutit aux bases amido-ammoniums par différentes voies : on peut, par exemple, réduire les nitro ou azoammoniums, ou agir sur une diamine dont un groupe amido est déjà tertiaire ; on protège l'autre

amido par un groupe acidyle alcoylide ou bien on le transforme en diazo et azodérivé et régénère l'amido libre après formation de l'ammonium aux dépens du groupe tertiaire.

Les nuances des composés obtenus jusqu'ici varient du jaune à l'orangé et au rouge brun.

Procédé de préparation de sels d'hydrazines FARBENFABRIKEN anciennement F. BAYER et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 87131. — 14 juillet 1895).

Les éthers diazoacétiques peuvent être réduits en milieu alcalin par des métaux (zinc, aluminium, etc.), suivant les indications du brevet n° 58751. On peut les réduire également par les sulfites en solution neutre. Dans ce cas il se forme comme produit direct un éther hydrazoacétiquesulfonique qui, chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, se scinde en sulfate d'hydrazine et éther glyoxylique.

Procédé de préparation de quinoléine et de dérivés quinoléiques. CHRISTIAN, A. KNUEPPEL à Rostock (Mecklembourg). — (Br. allemand 87334 du 25 novembre 1894).

Modification au procédé de Skraup consistant à chauffer un mélange de glycérine, d'acide sulfurique concentré et d'aniline avec de l'acide arsénique (métaarsénique ou anhydride arsénique). Le procédé est applicable à la préparation de dérivés quinoléiques d'autres amines comme les naphtylamines, l'anthramine, etc. Ce procédé offre l'avantage sur celui de Skraup d'être applicable à de plus grosses quantités de substance à la fois et de donner, par une réaction nette et régulière, un rendement bien plus favorable, sans formation accessoire de corps résineux.

Appliqué aux nitranilines o. m. p, il conduit aux nitroquinoléïnes correspondantes.

Avec la p. amidodiméthylaniline, on obtient la p-diméthylamidoquinoléïne bouillant vers 330°. L'isomère méta bout vers 310°.

De la β-naphtylamine et de la β-anthramine, on dérive de même la β-naphtoquinoléïne et la β-anthraquinoléïne.

Enfin en partant de la β-amidoalizarine on aboutit au dérivé correspondant quinoléique, le bleu d'alizarine (dioxy β-anthraquinoléïnequinone).

Procédé pour introduire le groupe méthylsulfonique dans la molécule des phénols aromatiques. FARBENFABRIKEN anciennement F. BAYER et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 87335. — 14 mars 1895).

En chauffant l'aldéhyde formique en présence d'un sulfite neutre en solution aqueuse avec un phénol, on obtient un composé qui contient à la place de l'hydrogène phénolique le groupe méthylsulfonique :



$$— CH^2.SO^3H.$$

La condensation s'opère en solution aqueuse ; on chauffe par exemple pendant de nombreuses heures au bain-marie une solution de 1 molécule de sulfite de sodium contenant en suspension 1 molécule de β-naphtol avec 1 molécule d'aldéhyde formique.

Cette réaction est générale et s'applique à tous les phénols essayés jusqu'ici ; elle permet d'obtenir une quantité de nouvelles substances dont quelques-unes offrent de l'intérêt comme antiseptiques ou comme matières premières pour la fabrication de colorants ou leur production sur fibres.

Procédé de préparation du diamidophénylazimidobenzène. « FARBWERKE » anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hoechst s/M. Addition au brevet 85388 (M. Sc. brevets 1896, p. 153). — (Br. allemand, n° 87337 du 26 novembre 1895).

Pour préparer le diamidophénylazimidobenzène décrit dans notre brevet principal, on peut partir de la dinitroacétylamidophénylamine fondant à 238°, que Nietzki et Ernst ont préparée au moyen de l'α-dinitrochlorbenzène 2-4 et de la p-amidoacétanilide. En appliquant à ce composé les conditions de réduction de notre brevet principal, on réduit l'un des groupes nitro, le plus voisin du groupe imido et obtient une nitroamidoacétylamidodiphénylamine qui fond à 228°. Celle-ci, traitée par l'acide nitreux, engendre le nitracétylamidophénylazimidobenzène.

Le groupe acétylène est facile à enlever par saponification au moyen des alcalis ou des acides étendus, et le nitroamidophénylazimidobenzène ainsi obtenu donne par réduction le diamidophénylazimidobenzène fondant à 153° décrit dans notre brevet n° 85388.

On peut en une même opération saponifier et réduire en chauffant le nitracétylamidophénylazimidobenzène avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Couleurs diazoïques secondaires dérivées de l'acide α-amidoacétonaphtalinemonosulfonique. Addition au brevet n° 65273 (M. Sc. brevets 1892). — (Br. allemand n° 87134 du 26 mai 1895).

On obtient des colorants complexes analogues à ceux décrits dans le brevet n° 65273 en remplaçant l'acide β-naphtoldisulfonique R comme constituant ultime par d'autres acides naphtolsulfoniques et α_1 α_4 dioxynaphtalinesulfoniques.

Tous ces colorants teignent la laine sur bains acides et, comme ceux du brevet principal, jouissent d'une certaine affinité pour les fibres végétales. Par saponification, on en dérive des azoïques amidés capables d'une nouvelle diazotation.

Couleur azoïque obtenue avec l'acide β-naphtylamine disulfonique et l'acide salicylique. J. LEVINSTEIN et Cie à Manchester. — (Br. allemand 87483 du 7 octobre 1894)

On obtient une couleur soluble, donnant sur mordants chromés des nuances aussi solides au foulon et plus solides à la lumière que les pigments naturels des bois de teinture en combinant le diazodérivé de l'acide β-naphtylaminedisulfonique G avec l'acide salicylique.

« Il est remarquable que la présence de deux groupes sulfo dans ce composé non seulement ne diminue pas la résistance des teintures sur mordants chromés et des impressions sur coton, mais qu'au contraire l'introduction d'un second groupe sulfo dans la molécule paraît exalter ces propriétés. Ce degré

de sulfoconjugaison donne d'ailleurs à la couleur une solubilité comparable à celle des colorants naturels, ce qui permet de l'employer, dans les mêmes conditions et avec les mêmes épaississants que ces derniers, pour l'impression.

Procédé de préparation d'une couleur azinique basique rouge. Addition au brevet n° 85232 Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M (M. Sc. brevets 1896, p. 144). — (Br. allemand 87560 du 5 mai 1895).

En remplaçant les p-diamines alcoylées du brevet principal par la p-phénylènediamine ou la p-toluylène diamine, on obtient des couleurs rouges basiques analogues à celles dudit brevet et, comme celles-ci, remarquables par leur solidité au savon et aux alcalis.

Procédé de séparation d'un mélange de bases primaires aromatiques. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (B. allemand 87615 du 5 septembre 1895).

Les bases de la série de l'aniline ayant la position para libre eu égard à l'amidogène, se combinent aisément avec l'aldéhyde formique pour donner des bases du type diamidodiphénylméthane.

Il ne se forme point de combinaison analogue lorsque la base expérimentée n'a pas sa position para libre.

Sur ces faits on peut baser un procédé de séparation de mélanges de bases des deux catégories. On fait agir une proportion d'aldéhyde formique correspondant à la dose de base primaire capable de former un dérivé du diphénylméthane sur le mélange des chorhydrates en solution aqueuse chaude. On sépare par entraînement avec la vapeur d'eau la base primaire non transformée d'avec le diamidodiphénylméthane formé.

Procédé de préparation d'acide pyrocatéchinemonoacétique. Wilh. Majert à Falkenberg-Grunau. — (Br. allemand 87668. — 21 avril 1895).

On traite par le chloracétate de sodium le sel d'un éther de la pyrocatéchine, comme le benzènesulfonate par exemple. Le produit chauffé avec une lessive alcaline se saponifie avec formation de benzènesulfonate de sodium. Au lieu de l'éther benzènesulfonique, on peut employer l'éther acétique ou benzoïque correspondant.

L'acide chloracétique ou le chloracétate peut être remplacé par un éther comme le chloracétate de méthyle, d'éthyle, etc.

Procédé de préparation d'acide pyrocatéchinemonoacétique. Wilh. Majert à Falkenberg-Grunau. — (Br. allemand 87669. — 21 avril 1895).

L'acide pyrocatéchinemonoacétique décrit dans le brevet n° 87336 (M. Sc. brevets 1896, p. 121. Voir également deux brevets précédents dans le présent fascicule) s'obtient aussi par saponification d'un groupe glycolique de l'acide pyrocatéchinediacétique. On chauffe avec de l'eau ou avec une lessive alcaline à 160-170° en autoclave.

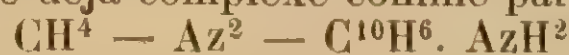
Couleurs donnant sur laine des teintures solides, Kalle et Cie, à Biebrich s/Rhin. — (Br. allemand, 87484. — 9 novembre 1894.)

En combinant le tétrazodérivé de la mono-o-nitrobenzidine avec le β-naphtol ou l'acide salicylique, on obtient des colorants insolubles ou très peu solubles ayant par suite peu d'intérêt pour la teinture ; mais si l'on sulfoconjugue ces corps, ils se transforment en couleurs solubles rouges ou orangées d'une grande valeur en raison de leur solidité au foulon et à la lumière. Ces sulfoconjugués sont très supérieurs à ceux que l'on obtient par union des acides naphtolsulfoniques avec l'o-nitrotétrazodiphényle.

Couleurs polyazoïques dérivées des acides trioxynaphtaline sulfoniques, Farbenfabriken, anciennement F. Bayes et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 87583 du 28 décembre 1893.)

L'acide trioxynaphtaline monosulfonique du brevet n° 80464 (br. suivant) est capable de fixer deux molécules d'un diazodérivé. On obtient ainsi des colorants simples ou mixtes, suivant que l'on fait agir sur une molécule de cet acide deux molécules du même diazo ou de deux diazos différents.

Au lieu de deux molécules d'un diazo simple, on peut fixer sur l'acide trioxynaphtalinemonosulfonique deux molécules du diazodérivé ou une molécule d'un tétrazodérivé de la benzidine ou de ses analogues ou deux molécules d'un azoïque déjà complexe comme par exemple :



$$C^6H^4 - Az^2 - C^{10}H^6.\ AzH^2$$

$$|$$



$$C^6H^4 - Az^2 - Cl$$

c'est-à-dire d'un produit intermédiaire obtenu par l'action du tétrazodérivé de la benzidine ou d'un de ses analogues sur une amine, un phénol, une diamine, un amidophénol, un amidophénoléther de la série benzène ou de la série naphtaline, ou d'un des acides carboniques ou sulfoniques dérivés.

Les couleurs obtenues varient du jaune orangé au brun-violet et jusqu'au noir ; elles sont solides au foulon, teignent sur la laine mordancée ou non ; lorsqu'elles ont été préparées avec un dérivé du diphényle ou de la dihydrothiotoluidine et analogues, elles peuvent être également employées sur le coton.

Couleurs azoïques préparées au moyen de bases amido-ammoniums, « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. Addition au brevet n° 87257 (Voyez plus haut). — (Br. allemand, 87584 du 11 juin 1895.)

On a préparé, d'après ce procédé du brevet principal, un certain nombre de colorants azoïques dont les plus intéressants sont obtenus par l'union des constituants suivants :

m. amido-phényltriméthylammonium. . . . . m. amido phényldiméthyléthylammonium . . . . m amido-p méthylphényltriméthylammonium . . . . . . p. amido-phényltriméthylammonium	diazotés et unis à	$\beta_1\ \beta_2$ dioxy-naphtaline m toluylène-diamine
p. amido-phényltriméthylammoniun	diazoté et uni à	β naphtol, m. phénylènediamine résorcine (1 ou $\frac{1}{2}$ molécule).

Les nouveaux colorants sont en poudres orangées ou brunes, solubles à l'eau et donnant des nuances de la même gamme sur coton mordancé au tannin.

Couleurs azoïques préparées au moyen de bases amido-ammoniums, « Farbwerke, » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. Additions aux brevets n° 87257 et 87584 (précédent). — (Br. allemand, 87585 du 23 avril 1895).

Les couleurs azoïques dérivées des amido-ammoniums décrites dans les précédents brevets, peuvent s'obtenir en partant des couleurs amido-azoïques correspondantes que l'on traite par les éthers alcoylhalogénés.

Le procédé est notamment applicable à la préparation de couleurs ammoniums dérivées des oxyazoïques contenant un groupe amido.

Procédé de préparation de couleurs azoïques rouges-violettes. « Farbwerke » Addition au brevet n° 86071 (M. Sc. brevets 1896, p. 156.) — (Br. allemand, 87617. — 22 mai 1894.)

Au lieu de l'acide diéthyl m-amidobenzènesulfonique du brevet principal, on emploie ici ses analogues, les acides diméthyl-m-amidobenzènesulfonique et éthylbenzyl m-amidobenzène sulfonique. En combinant ces acides avec le diazodérivé et la dinitraniline, on obtient des colorants violets ayant les mêmes caractères que le pigment décrit dans notre brevet principal et se distinguant avantageusement de toutes les couleurs dérivées jusqu'ici de la dinitraniline.

Couleurs azoïques, Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. Addition au brevet 87617 (précédent). — (Br. allemand, 87618. — 22 mai mai 1894.)

Au lieu de la dinitraniline employée jusqu'ici :



$$AzH^2 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4.$$

on peut employer la dinitro-p-toluidine fondant à 167° C.

Les colorants obtenus diffèrent infiniment peu de ceux décrits dans les précédents brevets.

Couleurs azoïques violettes. Badische anilin und Sodafabrik. Addition au brevet 87618 (précédent). — (Br. allemand, 87619. — 22 mai 1894.)

La dinitraniline 1 : 2 : 4 peut être remplacée par la $\beta_1\alpha_2$ dinitro-α_1-naphtylamine qui possède une constitution de position analogue, On l'emploie à l'état d'acide β_4 sulfoconjugué qu'il est facile d'obtenir en nitrant l'acide acétyl-α_1-naphtylamine-β_4-sulfonique.

On traite une molécule de cet acide en solution dans l'acide sulfurique concentré par deux molécules d'acide nitrique en maintenant la température du mélange entre 0 et 5° C. Le dérivé acétylé dinitré est ensuite saponifié par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué.

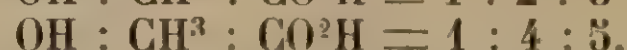
Les colorants obtenus en combinant le diazodérivé de l'acide $\beta_1\alpha_2$-dinitro-α_1-naphtylamine-β_4-sulfonique avec les acides m-amidobenzènesulfoniques alcoylés signalés dans les brevets antérieurs ressemblent aux couleurs précédemment décrites par leur nuance violette et par leurs principales propriétés tinctoriales.

Procédé de préparation d'oxianthraquinones et d'acides sulfoniques dérivés. Kalle et Cie à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand, 87620 du 14 décembre 1894.)

Les acides m-oxy-o-toluiliques ainsi constitués :



$$OH : CH^3 : CO^2H = 1 : 2 : 3$$



$$OH : CH^3 : CO^2H = 1 : 4 : 5.$$

chauffés à haute température soit seuls, soit avec un autre dérivé de l'acide m-oxybenzoïque, avec ou sans le concours d'un agent de condensation comme le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, etc. se condensent en une méthyloxyanthraquinone. L'un et l'autre acide fournissent le même dérivé anthraquinonique.

Lorsqu'on emploie comme agent de condensation l'acide sulfurique il se forme en même temps que le produit condensé une certaine proportion d'un ou plusieurs acides sulfoconjugués.

Procédé de préparation de (p) alphyl (o) alcoyl = o. p. toluylènediamines symétriquement substituées. « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand. 87667. 19 mars 1895.)

Dans les alphyl-p amido-o-toluidines substituées dans le groupe p amido, on peut également substituer un hydrogène du groupe o-amido par un radical gras. La substitution s'effectue par application des procédés classiques. On obtient ainsi des alcoylalphyl-o-p-toluylènediamines qui se prêtent très bien de par leur constitution à la préparation de couleurs aziniques.

Le benzyl-o-amidophényl p amidotoluène, obtenu par l'action du chlorure de benzyle sur l'o-amidophényl-p amidotoluène se sépare à l'état d'huile qui se concrète en petits cristaux. Ceux-ci fondent à 59-60° C.

Préparation de couleurs azoïques teignant directement le coton et contenant au nombre de leurs constituants un reste d'amine grasse secondaire. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand 87616. — 11 avril 1894.)

Dans le brevet n° 79727 (suivant) se trouve décrite, sous le nom de « tétrazodiphényldialcoylamides » une nouvelle classe de composés diazoïques à la fois gras et aromatiques. Ces composés s'unissent aux sulfoconjugués des amines, phénols, amidophénols, etc., pour former des couleurs azoïques qui teignent le coton non mordancé en nuances solides au savon et à la lumière.

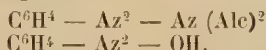
Les nuances obtenues, sur bains alcalins, varient du rouge jusqu'au noir bleuté.

Tous ces colorants se décomposent, par ébullition avec des acides minéraux étendus, avec dégagement d'azote.

Procédé de préparation de dérivés dialcoylés des tétrazomonoamidobenzidines. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 79727, du 11 avril 1894.)

On sait que les diazodérivés peuvent s'unir, dans certaines conditions, avec une molécule d'une amine grasse secondaire (diéthylamine, diméthylamine) pour engendrer des composés amido-azoïques mixtes, gras-aromatiques. (Voir *Berichte*, VIII, p. 148.)

Les tétrazodérivés de la benzidine, de ses homologues et analogues fournissent, dans les mêmes conditions des dialcoyldiazoamides du type général :



$$C^6H^4 — Az^2 — Az\ (Alc)^2$$
$$C^6H^4 — Az^2 — OH.$$

Ces composés offrent les propriétés générales des diazoïques : ils s'unissent aux amines, phénols, acides amine ou phénolsulfoniques ou carboniques ; bouillis avec un acide dilué ils se décomposent avec production d'un phénol. Mais la décomposition ne porte que sur l'une des chaînes azotées. L'autre jouit de la stabilité relative que Bayer a observée sur les diazobenzènedialcoylamides et résiste à l'action de l'eau bouillante.

La tétrazodiphényldiéthylamide se sépare par l'union des constituants : tétrazodiphényle — chlorhydrate de diéthylamine sous forme de précipité orangé foncé. Ce corps est un peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Il est assez stable en solution ou en pâte. A ce titre il peut rendre service dans l'impression sur tissus.

Procédé de préparation de couleurs aziniques teignant sur mordants. 6e addition au brevet n° 78497 et 5e addition au brevet n° 86224 (M. Sc. brevets 1895, p. 144). « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 87671. — 13 février 1895.)

Les constituants nitrosés indiqués dans le brevet principal 78497 et ses différentes additions (79189-80778-86222-86223 et 86224) peuvent être remplacés par des nitrosodérivés ou des amidoazoïques contenant des groupes capables de former des laques (ortho-oxy). Les couleurs aziniques rouges et rouges violettes ou bleutées que l'on obtient ainsi peuvent être, lorsqu'elles ne sont pas directement solubles, transformées par l'acide sulfurique fumant en acides polysulfoconjugués.

Procédé de préparation de couleurs bleues, solubles à l'eau, teignant sur mordants, dérivées de la dinitro-anthraquinone. Badische Anilin und Sodafabrik à Ludwigshafen. — (Br. allemand, 87729, du 9 juin 1892.)

Le procédé consiste à réduire partiellement la dinitro-anthraquinone par le chlorure d'étain en liqueur acide ou alcaline, par le sufhydrate d'ammoniaque, le sulfure de sodium ou tout autre réducteur analogue. Le produit de réduction est ensuite chauffé durant plusieurs heures avec de l'acide sulfurique fumant aux environs de 130° C. jusqu'à ce qu'il soit soluble à l'eau.

On peut joindre les opérations, chauffer la dinitro-anthraquinone avec de l'acide sulfurique fumant et ajouter un réducteur, zinc, étain, charbon, fer, soufre, etc. On pousse l'action jusqu'à solubilité du produit dans l'eau pure.

Procédé de préparation de p-amidobenzylaniline. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — Br. allemand, 87934. — 6 septembre 1895.)

Lorsqu'on fait agir l'aldéhyde formique sur un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline, il ne se forme pas directement du diamido-diphénylméthane. Celui-ci résulte de la métamorphose ultérieure d'un premier produit de réaction qui n'est autre que la p-amidobenzylaniline. On peut arrêter la réaction à ce terme en opérant à froid.

La p-amidobenzylaniline se présente à l'état d'huile épaisse, à peine soluble dans l'eau, aisément soluble dans les solvants neutres. On n'a pu jusqu'ici l'obtenir cristallisée.

Chauffée avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, déjà même avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle se tranforme intra-moléculairement en diamidodiphénylméthane.

Couleurs bleues thiaziniques teignant sur mordants. « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld, 5e addition au brevet 83046 (M. Sc. brevets 1896, p. 57) et 4e addition au n° 86717 (*ibid.* p. 161). — Br. allemand, 87899· — 2 avril 1893).

Les brevets précédents décrivent la préparation de couleurs thiaziniques bleues par action des nitrosodérivés des amines aromatiques secondaires et tertiaires sur les acides sulfoniques ou carboniques ou sur les oxydérivés de la naphtohydroquinone, en présence de thiosulfate de sodium.

On aboutit aux mêmes colorants en condensant les acides p-phénylènediaminethiosulfoniques alcoylés avec la β-naphtohydroquinone, ses dérivés sulfoniques, carboniques ou hydroxylés et oxydant le mélange.

Couleurs bleues thiaziniques teignant sur mordants. (Addition au brevet précédent). « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 87900. — 15 mars 1893.

Au lieu des acides α_1 β_2-naphtoquinonesulfoniques employés suivant le brevet principal 83046 et ses additions successives nos 84232, 84849 et 84233, on emploie les acides sulfoniques, carboniques ou oxydérivés de l'α_1 β_1-naphtoquinone ou de l'α_1 β_1-naphtohydroquinone.

Les colorants obtenus sont analogues à ceux précédemment décrits.

Procédé de préparation de couleurs oxaziniques bleues basiques. Farbwerk Muhlheim (A. Leonhardt et Cie) à Muhlheim s/Rh. 8e addition au brevet n° 62367 et 1re addition au n° 86706 (M. Sc. brevets 1896, p. 160). — (Br. allemand, 87935. — 16 février 1895.)

Le procédé du brevet principal et de ses additions antérieures est applicable, avec le même succès, aux monoalcoylamidocrésols.

Matière colorante verte-bleue teignant sur mordants du groupe de la gallocyanine. Durand, Huguenin et Cie à Huningue (Alsace). — (Br. allemand, 87935. — 16 février 1895.)

La couleur gallocyanique obtenue en faisant agir le chlorhydrate de diéthylamidoazobenzène ou le chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline sur l'acide gallamique, est traitée à 40-60° C. par l'aniline. Il se forme un produit de condensation, différent de ceux déjà connus, (gallocyanine, prune, bleu de gallamine) qui donne directement sur mordants chromés des nuances beaucoup plus vertes que les colorants précités.

On l'emploie notamment à l'état de sulfoconjugué.

Couleurs trisazoïques contenant les restes des acides α_1 β_3 ou α_1 β_4 naphtylaminesulfoniques. Léopold Cassella et Cie à Francfort. — (Br. allemand, 87973. — 11 août 1892.)

Couleurs trisazoïques caractérisées d'une part par l'existence d'un reste d'acide α_1 β_3 ou α_1 β_4 naphtylaminesulfonique et dérivant d'autre part de la p-phénylènediamine.

Ces couleurs teignent directement le coton ou la laine, sur un seul bain. On les prépare en diazotant l'acéto p-phénylènediamine, combinant avec l'un des acides susmentionnés, diazotant à nouveau et unissant à un phénol comme il est dit dans les brevets 83572 et 84460. Le colorant acétylé obtenu est saponifié et le second amidogène du reste paraphénylènediamine devenu libre est à son tour diazoté et uni à l'acide γ-amidonaphtolsulfonique.

Procédé de préparation de bases amidoammoniums aromatiques. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 87997. — 28 février 1895.)

Pour préparer les bases amidoammoniums que nous employons à la fabrication de colorants, on peut partir des bases nitroammoniums que l'on réduit.

Les nitroammoniums s'obtiennent, soit en alcoylant des dérivés amidés aromatiques nitrés, soit en nitrant les ammoniums quaternaires de la série du benzène.

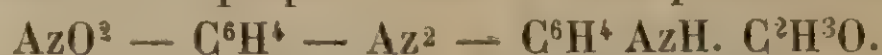
La réduction de ces nitroammoniums n'offre aucune difficulté. On peut y appliquer les voies ordinaires de réduction des nitrodérivés aromatiques et opérer en milieu alcalin ou acide, par exemple avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la poudre de zinc, le bisulfite de sodium ou l'acide sulfureux, l'amalgame de sodium, etc.

On a préparé de cette manière les sels des bases qui suivent :
m-amidophényltriméthylammonium,
m-amidophényldiméthyléthylammonium,
m-amido-p-méthylphényltriméthylammonium,
p-amidobenzyltriméthylammonium,
p-amipobenzyltriéthylammonium.

Procédé de préparation de composés diamido-azoïques. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Brüning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 88013. — 9 mai 1895.)

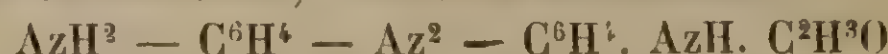
Lorsqu'on neutralise le groupe amido d'un composé p-amidoazoïque par un reste acide ou par le benzylidène et qu'on nitre le composé ainsi obtenu, le groupe nitro se fixe dans l'autre noyau aromatique en position para, le groupe azo étant considéré comme orientant. En réduisant et saponifiant, on aboutit à un composé p-p-diamidoazoïque.

En partant de l'amidoazobenzène on a préparé ainsi le nitro-p-acétamidobenzène



$$AzO^2 - C^6H^4 - Az^2 - C^6H^4\,AzH.\,C^2H^3O.$$

fondant à 245°, dont le produit de réduction, l'acétodiamidobenzène :



$$AzH^2 - C^6H^4 - Az^2 - C^6H^4.\,AzH.\,C^2H^3O$$

fond à 167° Le diamido azobenzène qu'on en dérive par saponification est identique à celui qu'a décrit Nietzki (*Berichte* XVII, p. 345.)

On a préparé de même le diamidoazotoluène qui fond à 100° et cristallise de sa solution benzénique en feuillets orangés rouges. Il est soluble dans l'eau bouillante, dans les acides étendus, dans l'alcool. Lorsqu'on le déplace des solutions de ses sels par un alcali, en liqueur un peu concentrée, il se sépare sous forme de flocons poisseux qui ne cristallisent qu'après fort longtemps.

Procédé d'extraction d'un colorant jaune des produits de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales. Hans Albert Frasch à Cleveland (Ohio). Etats-Unis d'Amérique. — (Br allemand, 87974. — 26 mai 1893.)

L'acide qui a servi à l'épuration des huiles minérales est lavé à l'eau froide ; le résidu goudronneux neutralisé par la chaux est repris par l'eau bouillante. La liqueur est directement précipitée par le sel marin — éventuellement aussi traitée par un carbonate alcalin et filtrée avant addition de sel.

Le colorant obtenu est en poudre jaune, soluble dans l'eau, l'alcool, la glycérine et dans la plupart des hydrocarbures aromatiques. Ces solutions sont toutes fluorescentes. Elles teignent les fibres animales, sur bains acides, en nuances jaunes claires.

Couleurs azoïques de la série de la benzidine préparées au moyen des couleurs monoazoïques. Addition au brevet n° 84893. (M. Sc. brevets 1896, p. 139). Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 87976. — 21 juin 1895.)

Le brevet principal indique le moyen de coupler deux molécules d'un colorant monoazoïque, dérivé de l'aniline par exemple, pour en former une molécule d'une matière colorante dérivée de la benzidine.

Ce même procédé a été appliqué à un certain nombre d'autres couleurs mono-azoïques dérivées de l'aniline, de l'o-toluidine ou de l'o-anisidine. Les molécules colorantes complexes obtenues jouissent des propriétés tinctoriales des dérivés disazoïques formés avec la benzidine ou ses analogues, c'est-à-dire qu'elles teignent directement le coton non mordancé sur bains alcalins.

Procédé de préparation de sulfoconjugués des alcoyldérivés de la méta-amidolphénolphtaléine. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 87977. — 9 juillet 1895.)

La m-amidophénolphtaléïne et ses dérivés alcoylés traités par l'acide sulfurique fumant à température modérée, se transforment en sulfoconjugués bien solubles à l'eau et utilisables en teinture.

La nuance du sulfoconjugué ne diffère guère de celle du colorant initial. La solubilisation peut être poussée plus ou moins loin suivant qu'on emploie de l'acide à teneur plus ou moins élevée en anhydride, qu'on prolonge ou non la réaction, qu'on opère à telle ou telle température, en un mot suivant qu'on se place dans des conditions donnant naissance à un monosulfoconjugué ou à des acides polysulfoniques.

Colorants bleus teignant sur mordants dérivés de la dinitroanthraquinone. Addition au brevet n° 76941 (M. Sc. brevets 1895, p. 23.) Badische Anilin und Sodafabrik. Ludwigshafen. — Br allemand, 88083. — 14 avril 1893.)

Pour transformer les colorants bleus très solubles obtenus suivant les brevets 67102 et suivants en colorants moins sulfoconjugués et teignant sur mordants on peut, au lieu de l'acide sulfurique concentré employé d'après nos précédents brevets comme agent de saponification, faire usage d'autres agents capables de séparer des groupes sulfo. L'acide sulfurique à 50° Bé, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique concentré, d'autres acides et même l'eau seule sous pression peuvent provoquer cette séparation.

Procédé de préparation de couleurs oxaziniques vertes teignant sur mordants. L. Durand, Huguenin et Cie à Huningue (Alsace). — (Br. allemand, 88084. — 3 décembre 1895.)

En faisant agir le dinitrochlorbenzène Cl : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4 sur le produit de condensation de l'acide gallamique avec le chlorhydrate de dialcoylamidoazobenzène ou le chlorhydrate d'une nitrosodialcoylaniline, on obtient un produit de condensation qui, bouilli en solution dans l'aniline, donne un composé dinitroanilidé.

On peut inverser les réactions : anilider le produit de réaction de l'acide gallamique sur le chlorhydrate de dialcoylamidoazobenzène ou le chlorhydrate de nitrosodialcoylaniline et faire agir ensuite l e dinitrochlorbenzène (Voir brevet n° 87935 plus haut.)

Le produit est en poudre cristalline à éclat bronzé, peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. On le sulfoconjugue en le chauffant pendant quelque temps au bain-marie avec trois ou quatre fois son poids d'acide sulfurique à 95 0/0. Les sels de l'acide sulfonique obtenu sont bien solubles dans l'eau en bleu vert. Ils teignent la laine chromée en belles et vives nuances vertes. Sur la laine non mordancée le vert obtenu est teinté de bleu.

Couleurs triphénylméthaniques bleues-violettes solides aux alcalis dérivées des acides monosulfoniques des tétralcoyldiamidodiphénylméthanes. Joh. Rod. Geigy et Cie à Bâle. — (Br. allemand n° 88085. — 19 décembre 1895.)

L'acide monosulfonique obtenu par sulfoconjugaison directe du tétraméthyldiamidodiphénylméthane est transformé par oxydation en un acide hydrosulfonique. Ce dernier est condensé avec de l'acide dibenzylanilinemono ou disulfonique. Le leucosulfoconjugé obtenu se transforme par oxydation en matières colorantes bleues-violettes, solides aux alcalis.

Couleurs aziniques rouges et violettes. « Farbenfabriken, » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. Addition au brevet n° 84992. — (Br. allemand 87975 du 8 mai 1895.)

Au lieu des alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidines employées dans le procédé de préparation décrit dans le brevet n° 84992, on peut faire usage, pour produire des colorants aziniques analogues, des produits de substitution éthylés ou méthylés. Tels, par exemple, la phényl-p-amidoéthyl-o toluidine ou la phényl-p-amidométhyltoluidine.

Procédé de préparation de para-amidophénylglicine. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand 88433 du 24 février 1895.)

L'action de l'acide monochloracétique sur un excès de p-nitraniline donne naissance à la p-nitrophénylglycine qui, traitée par les réducteurs, se transforme en amidophénylglycine. La réduction peut être effectuée au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, par le fer et l'acide acétique, la poudre de zinc, etc.

La p-amidophénylglycine est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude d'où elle cristallise, par refroidissement, en feuillets incolores qui, chauffés vers 180°, se colorent en jaune et fondent à 288° avec dégagement abondant de gaz. Elle se dissout indifféremment dans les alcalis et dans les acides minéraux dilués. Les solutions incolores se teintent peu à peu à l'air en violet ; les agents oxydants y provoquent des réactions colorées caractéristiques.

Procédé de préparation de bases amido-ammoniums. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand 88557. — 1er juin 1895.)

Les amidoammoniums que nous destinons à la préparation de matières colorantes peuvent s'obtenir en partant de diamines aromatiques dont l'un des groupes amido est stabilisé par un reste de nature convenable, tel un acidyle, un alcoylidène, un reste mono-azoïque. Après avoir éthérifié l'amidogène actif jusqu'à formation de l'ammonium quaternaire, on saponifie, on soumet le produit à un traitement qui en dégage le groupe amidogène libre.

Couleur bleue-violette dérivée de l'α_1-α_4 dinitronaphtaline. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. — (Br. allemand 88236. — 23 novembre 1895.)

Si l'on chauffe l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline en milieu alcalin en présence d'un sulfite, d'un bisulfite ou d'un réducteur comme le sucre de raisin, on obtient une couleur entièrement soluble à l'eau, qui teint la laine non mordancée; sur bains acides, en nuances violettes, bleues vives et très nourries.

Procédé de préparation de couleurs acides, violettes et bleues du groupe du triphénylméthane. Addition au brevet, n° 73126. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. Berlin. — (Br. allemand 88338. — 20 novembre 1895.)

On peut dans le procédé de fabrication décrit par notre brevet 73126, remplacer l'aldéhyde diméthyl-p-amidobenzoïque par l'aldéhyde o-chlordiméthyl-p-amidobenzoïque. Les colorants obtenus sont de nuances sensiblement plus bleutées ou verdâtres et plus pures que celles des dérivés correspondants de l'aldéhyde diméthyl-p-amidobenzoïque.

Eurhodines alcoylées à l'azote azinique. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER à Elberfeld. — (Br. allemand 88365. — 7 octobre 1894.)

Par oxydation simultanée de mono-alcoyl-o-toluilènediamines et d'α-naphtylamine ou d'α-naphtylamines substituées, on obtient des eurhodines alcoylées à l'azote azinique.

Les produits ainsi dérivés de la méthyl-o-toluylènediamine ou de l'éthyl-o-toluylènediamine sont identiques à ceux que l'on peut préparer en suivant les prescriptions des brevets n°s 77226 et 78222 ; mais les colorants obtenus par oxydation simultanée de la monobenzyl-o-toluylènediamine et de l'α-naphtylamine ou de ses produits de substitution sont des individus nouveaux qu'on n'a pas encore obtenus par d'autres voies.

Tous ces colorants sont remarquables par leur grande solidité à fa lumière et aux alcalis. Fixés au tannin sur coton ils donnent des nuances écarlates.

Couleurs trisazoïques dérivées de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline sulfonique S, FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hoechst s/M. — (Br. allemand 88391. — 1er décembre 1893.)

L'acide dioxynaphtalinemonosulfonique S de notre brevet 67829 est capable de fixer, pour engendrer un colorant polyazoïque, deux molécules d'un même diazo ou une molécule de deux diazos différents.

Supposons cet acide ayant déjà fixé une molécule diazoïque et traitons le maintenant par un tétrazodérivé ; nous obtiendrons ainsi un composé intermédiaire ayant encore un groupe diazo actif et capable de fixer une molécule d'une amine, d'un phénol, naphtol, acide amine, phénol ou naphtol sulfonique ou carbonique.

On produit par ce moyen des colorants trisazoïques très intéressants, utilisables pour le coton et pour la laine, plus solides, notamment sur coton, que la plupart des couleurs substantives connues.

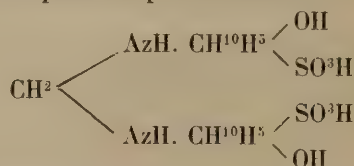
Si nous avons constitué un complexe diazoïque, en unissant au composé intermédiaire un reste d'amine, le colorant obtenu contient un groupe amido qui peut être diazoté sur fibre ; le diazo développera en bains de phénol, naphtol α ou β, résorcine, m. phénylène-diamine, chrysoïdine, amidonaphtoéther, etc , de nouvelles nuances, généralement violettes ou noires, très nourries, et d'une extraordinaire stabilité au savonnage.

Ces colorants offrent de plus la propriété précieuse, en raison de l'existence des deux hydroxyles en position péri dans le reste de l'acide dioxynaphtaline sulfonique de teindre sur mordants. On augmente ainsi, par l'emploi de sels métalliques convenables, la résistance de ces couleurs à l'action des bains de savon bouillants.

Procédé de préparation d'acide méthylène-γ-amido-naphtolsulfonique, E. FRŒHLICH à Pabianice. — (Br. allemand 88434. — 3 août 1895.)

L'acide γ-amidonaphtolsulfonique mis en suspension dans l'eau et traité par l'aldéhyde formique se transforme en peu de temps avec élévation de température en acide méthylène γ-amidonaphtolsulfonique. Ce produit étant destiné à la préparation de colorants azoïques, il est inutile de l'isoler; la réaction achevée, on le dissout par addition de soude.

Cet acide, dont la constitution est représentée par la formule :



est caractérisé par la tendance de ses sels à former gelées en solution aqueuse. L'addition de sel marin permet seul de recueillir ces sels et l'acide libre lui-même sur filtres. A l'état sec, c'est une poudre brune.

Nouvelles couleurs du groupe des safranines. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 87175. — 9 avril 1895.)

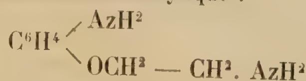
Les safranines contenant un ou plusieurs restes orthotoluidine sont traitées par les agents d'alcoylation habituels (éthers alcoylhalogénés.) On obtient ainsi des alcoylsafranines de nuances rouges et violettes.

Couleurs azoïques basiques dérivées de l'amidophénol éthyléther, contenant, outre le groupe amido fixé au noyau aromatique, un groupe amido ou alcoylamido dans le résidu éthylique. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 88502. — 2 mars 1895.)

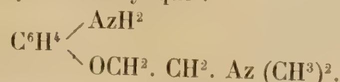
Les couleurs azoïques faisant l'objet du présent brevet doivent unir aux propriétés générales des colorants basiques, formant des laques tanniques, les qualités de résistance et de solidité à la lumière des azoïques.

On les obtient au moyen des diazodérivés d'une classe de bases dérivées de l'amidophénoléthyléther

et contenant, outre l'amido lié au noyau aromatique, un amido ou alcoylamido dans le résidu éthylique. Tel, par exemple, l'éther p-amidophénol-ω-amidoéthylique :



ou l'éther p-amidophénol-ω-diméthylamidoéthylique :



Suivant les constituants que l'on unit aux diazos dérivés de ces éthers, on obtient des azoïques de diverses nuances. Les plus intéressants, en raison de leur vivacité et de leur pureté, sont les écarlates.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques de la série de la benzidine par oxydation de couleurs azoïques. Addition aux brevets nos 84893 et 87976. — BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK à Ludwigshafen. — (Br. allemand 88595. — 23 juin 1895.)

Extension du procédé des brevets antérieurs cités à la préparation de nouveaux colorants polyazoïques par oxydation :

1° De couleurs disazoïques primaires.

2° De couleurs disazoïques secondaires.

3° De couleurs polyazoïques se rattachant à l'un des types précédents ou à tous les deux.

4° De couleurs disazoïques. dérivées du composé tétrazoïque de la m-phénylènediamine.

Tous ces colorants, oxydés dans des conditions convenables, se compliquent par accouplement de deux molécules, qui peuvent être envisagées comme dérivées de la benzidine (du diphényle). Ils se distinguent du constituant initial par leur nuance plus foncée et par leur affinité (éventuellement exaltée) pour les fibres végétales.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques de la série de la benzidine par oxydation de couleurs azoïques. Addition au brevet précédent. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — Br. allemand 88596. — 23 juin 1895.)

Modification au procédé du brevet principal consistant à oxyder simultanément molécules égales de deux colorants azoïques différents de manière à obtenir des couleurs diphényliques mixtes. Il suffit, lorsqu'on opère dans la série de l'aniline, que les constituants aient leur position para libre.

En partant de deux composés monoazoïques, on obtient des disazoïques asymétriques. Si l'on opère avec un disazoïque et un monoazoïque, on obtient un colorant trisazoïque. Avec deux molécules diazoïques, on aboutit à une couleur tétrakisazoïque, etc.

Les pigments ainsi obtenus sont différents de ceux que produit isolément l'un des constituants du mélange, différents aussi du mélange des produits de l'oxydation séparée de l'un et l'autre constituants.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques de la série de la benzidine par oxydation de couleurs azoïques. Addition au brevet précédent. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand n° 88597. — 17 juillet 1895.)

L'oxydation simultanée de deux molécules azoïques identiques ou différentes peut être réalisée au moyen du courant électrique ; on place à cet effet la solution sulfurique concentrée des constituants dans le compartiment de l'électrode positive, formé par un vase en terre poreuse. L'électrode est formée par une lame de platine. Le vase poreux plonge dans un vase extérieur rempli d'acide sulfurique concentré où aboutit l'autre électrode.

La tension la plus convenable est de 5 à 6 volts avec une densité de courant de 4 ampères environ par décimètre carré d'electrode.

Procédé de préparation de couleurs dérivées des rhodamines phtaliques et de la nitraniline. Addition aux brevets 80153 et 85242. FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hoechst s/M. — (Br. allemand 88675. — 14 mai 1895.)

Les bases indiquées au brevet n° 80153 sont remplacées ici par l'o-lam. ou la p-nitraniline.

Les rhodamines nitranilides ainsi obtenues ont des propriétés analogues à celles des composés précédemment décrits.

Procédé de préparation de nouvelles couleurs disazoïques secondaires. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER à Elberfeld. — (Br. allemand 88846 du 11 mars 1894.)

On unit le diazodérivé d'un des produits de condensation soufrés de la p-toluidine ou de la m-xylidine, tel que la dihydrothio-p-toluidine, la dihydrothio-m-xylidine (bases des primulines) avec l'acide β_1-amido-α_3-naphtol $\alpha_1\beta_4$-disulfonique.

Les bases des primulines peuvent être remplacées par un acide sulfo dérivé.

De même, l'acide β_1 amido α_3 naphtol $\alpha_1\beta_4$ disulfonique peut être remplacé par l'acide monosulfonique correspondant.

Les composés amido-azoïques ainsi obtenus sont diazotés à leur tour et unis à de la résorcine pour engendrer de très intéressantes couleurs rouges et violettes thiodisazoïques. Celles ci teignent le coton non mordancé en nuances remarquables par leur solidité aux alcalis et à la lumière.

Préparation d'une couleur coton noire. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — Br. allemand 88847. — 1er novembre 1894.)

Le colorant insoluble dans la soude décrit dans le brevet 84989 est chauffé avec une lessive alcaline ou avec une solution de bisulfite de sodium jusqu'à solubilisation.

On peut appliquer ce procédé au mélange du colorant insoluble et du colorant soluble du brevet 84989 sans séparation préalable.

On obtient ainsi un pigment qui teint le coton directement, à froid, en noir très foncé. Sec, il est en poudre noire à éclat métallique, soluble dans l'eau froide en bleu violet.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques directes au moyen de couleurs disazoïques primaires. Addition aux brevets 84390 et 87024. — Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin. — (Br. allemand 88848. — 11 avril 1895.)

Modification au procédé du brevet principal et de ses additions ultérieures consistant à remplacer les diamidodérivés y indiqués par l'acide complexe obtenu en combinant une molécule d'acide $\beta_1\beta_2$ amidonaphtol β_3 sulfonique avec une molécule d'acide p-nitrodiazobenzènesulfonique et une molécule de p-nitrodiazobenzène et réduisant.

La diamine complexe ainsi obtenue est tétrazotée et combinée à deux molécules de m-toluylènediamine. Le produit est un colorant qui teint le coton non mordancé en nuances noires bleutées très intenses et remarquablement solides.

Procédé de préparation de colorants de la série des safranines. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 88954. — 27 janvier 1895.)

L'emploi des mono-alcoyl-o-toluidines au lieu des dialcoylanilines ou de l'aniline elle-même dans la fabrication des safranines conduit à des modifications remarquables de pureté et d'éclat des colorants formés. Quelques-uns d'entre eux sont tout à fait comparables à ce point de vue aux rhodamines. Les plus beaux sont caractérisés par l'existence dans leur molécule de deux restes de mono-alcoyl-o-toluidine.

Les colorants obtenus sont identiques à ceux que l'on prépare suivant les indications du brevet n° 87175 (Voir plus haut.)

Procédé de préparation de couleurs basiques, du genre des safranines, au moyen du diamidodiphénylméthane et de ses analogues. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89001. — 17 décembre 1895.)

L'oxydation simultanée d'une molécule d'indamine et d'une molécule de diamidodiphénylméthane en solution chlorhydrique étendue donne naissance à une matière colorante rouge-violette.

Au lieu d'une indamine, on peut partir d'un mélange capable d'en engendrer par oxydation, mélange d'une molécule d'une p diamine aromatique et d'une amine à position para libre.

Les matières colorantes obtenues, que nous dénommons *safrosines*, ressemblent jusqu'à un certain point aux safranines, mais elles s'en différencient avantageusement, de même que des autres colorants aziniques connus, par leur solidité presque absolue au savon et aux lessives de soude étendues et chaudes. Elles ont d'ailleurs une affinité marquée pour les fibres végétales.

Procédé de préparation de leuco-oxyanthraquinones. « Farbenfabriken » F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 89027, du 13 octobre 1895.)

On réduit en milieu neutre, faiblement acide ou alcalin, un dérivé oxy-anthraquinonique contenant les groupes hydroxyles dans la position purpurine (1, 2, 4.) On produit ainsi une leuco-oxyanthraquinone dont les OH restants occupent la position quinizarine (1, 4.)

Procédé de fixation de restes d'amines aromatiques dans la molécule des nitro-oxyanthraquinones. Farbenfabriken. F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 89090. — 25 juin 1895.)

La condensation des oxyanthraquinones nitrées avec des amines aromatiques primaires s'opère aisément, à température relativement basse et sans qu'il soit utile de faire intervenir des agents de condensation. Les nitro oxyanthraquinones qui se prêtent le mieux à cette réaction paraissent être celles dont un groupe nitro occupe une position para, comme l'α-nitroalizarine, la p-dinitroanthrarufine, la dinitroanthrachrysone, par exemple.

Les couleurs obtenues sont bleues et vertes.

Couleurs azoïques jaunes et rouges dérivées de l'acide m-nitranilinesulfonique du brevet n° 86097. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89091. — 27 juin 1895.)

Les couleurs azoïques obtenues en partant du diazodérivé à l'acide m-nitranilinesulfonique se distinguent de celles correspondantes dérivées de l'acide o-nitranilinesulfonique ou de la m-nitraniline elle-même par la plus grande pureté de leur nuance, leur indifférence aux alcalis et leur solidité à l'eau.

Le diazodérivé de l'acide m-nitranilinesulfonique est peu soluble dans l'eau. On peut, en mettant à profit cette faible solubilité, l'isoler et le purifier avant de le faire agir sur le constituant choisi, phénol, amine, acide, phénol carbonique ou sulfonique.

Préparation de rhodamines au moyen de l'acide phtalonique. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand 89092 du 17 juillet 1895.)

On chauffe une molécule d'acide phtalonique avec trois molécules d'un métaamidophénol alcoylé. La condensation s'opère à 100°, avec ou sans le concours d'un agent de dilution. Elle fournit un produit de condensation incolore qu'une oxydation ultérieure métamorphose en matière colorante.

Procédé de préparation d'acide $\alpha_1\beta_2$ dioxynaphtaline $\alpha_3\beta_4$ disulfonique. Farbenfabriken, F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 89242. — 14 mars 1895.)

L'acide β-naphtylamine trisulfonique obtenu en sulfoconjuguant l'acide β_1 naphtylamine α_2 α_4 disulfonique C fournit avec les alcalis fondants un acide amidonaphtoldisulfonique. Celui-ci, chauffé avec de l'eau, perd de l'ammoniaque sans qu'aucun de ses groupes sulfo soit attaqué, et se transforme nettement en un acide disulfonique de la naphtorésorcine. Celui-ci est identique à l'acide G (pour jaune) décrit dans le brevet n° 79054. Ce nouveau procédé permet de l'obtenir très pur.

Procédé de préparation de nitro--amidobenzaldéhyde. Kalle et Cie à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand 89244. — 4 février 1896.)

On prépare un dérivé benzylidénique de l'aldéhyde p-amido-benzoïque en faisant agir sur ce composé l'aniline ou une autre amine aromatique. Sous cette forme, l'amidobenzaldéhyde se nitre nettement. En versant le produit de la réaction sur de la glace, la nitro-p-amidobenzaldéhyde se sépare en flocons qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou l'acétone. Elle est en aiguilles jaunes fondant à 170°.

Le nouvel aldéhyde ou plutôt son anhydrodérivé n'a plus les propriétés basiques de l'aldéhyde p-amidobenzoïque. Il se dissout entièrement dans les lessives de soude étendues ou le bisulfite.

Il offre de l'intérêt en raison de sa propriété de se combiner aux amines aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires pour donner des leucobases dérivées du triphénylméthane.

Procédé de préparation de sels chlorozinciques stables des diazo ou tétrazodérivés des composés amidoazoïques. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 89437. — 21 janvier 1896.)

Les sels chlorozinciques des diazo ou tétrazodérivés des composés amidoazoïques sont assez stables pour se prêter sans décomposition aux manipulations de la teinture et de la fabrication des laques.

Ces sels sont en général colorés en brun. Ils se dissolvent bien dans l'eau pure, peu ou point dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ou de sel marin. L'acétate de sodium ne précipite pas leur solution aqueuse.

Couleurs bleues teignant sur mordants dérivées de la dinitroanthraquinone. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. — (Br. allemand 89144. — 5 août 1892.)

En traitant la dinitro-anthraquinone par l'acide sulfurique très chargé d'anhydride (70 à 100 %) à une température ne dépassant pas beaucoup 40°C, il se forme des produit primaires analogues à ceux décrits dans le brevet n° 46654. Ces dérivés qui paraissent être des éthers peuvent être employés comme matières colorantes ou transformés en d'autres composés également colorants. Par saponification, par exemple, en les chauffant avec un alcali, puis un acide, ou bien en les chauffant en solution dans l'acide sulfurique à 66° au-dessus de 100° C, on obtient des colorants teignant la laine chromée en bleu.

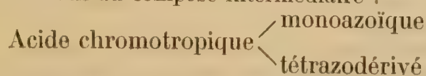
Le procédé de saponification suivi influe sur la nuance du produit. Il n'est pas non plus indifférent de saponifier, par exemple, en étendant le produit de la réaction d'acide sulfurique faible pour ramener la concentration du milieu à de l'acide à 66° ou d'isoler préalablement l'éther sulfurique intermédiaire pour le chauffer ensuite avec de l'acide concentré.

Couleurs polyazoïques substantives dérivées de l'acide chromotropique. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89285. — 11 mai 1894.)

Le procédé repose sur la propriété de l'acide chromotropique de s'unir avec deux molécules diazoïques.

Si, après avoir combiné avec cet acide une molécule diazoïque on y fixe une molécule d'un tétrazodérivé, on obtient un composé intermédiaire possédant encore un groupe diazo actif qui peut être satisfait par une molécule d'amine, de phénol, d'acide amine ou phénol-sulfonique ou carbonique.

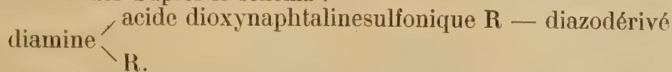
Les colorants trisazoïques qu'on obtient ainsi ont un grand intérêt technique. Ils teignent directement le coton et, contrairement à la plupart des colorants substantifs connus, ils sont bien solides au savon et à la lumière. Si le constituant final uni au composé intermédiaire :



est un amido-dérivé, la couleur obtenue peut être à son tour diazotée sur fibre et développée avec une amine, un phénol, etc. On obtient ainsi des nuances violettes allant jusqu'au noir très nourri.

Couleurs trisazoïques dérivées de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline sulfonique S. Addition au brevet n° 88391. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89346. — 6 mai 1894.)

En poursuivant l'étude des colorants qui prennent naissance d'après le procédé du brevet principal n° 88391, on a rencontré un certain nombre de combinaisons qui offrent le même intérêt technique. Ces colorants sont constitués d'après le schéma :



R étant un acide amidonaphtolsulfonique, naphtylaminesulfonique ou naphtolsulfonique.

Comme diamine, on entend la benzidine, ses homologues ou analogues.

Enfin le diazodérivé uni en second lieu au produit intermédiaire contenant le reste dioxynaphtalinesulfonique R est produit par une amine primaire des groupes benzine ou naphtaline ou par un de leurs acides sulfoniques.

Couleurs de la série du vert malachite dérivées de l'o-sulfobenzaldéhyde. Joh. Rod. Geigy et Cie à Bâle. — (Br. allemand 89397. — 25 février 1896.)

L'o-sulfobenzaldéhyde se condense comme l'aldéhyde benzoïque même avec les amines aromatiques alcoylées ou leurs acides sulfoconjugués. Les leucobases formées se transforment par oxydation en matières colorantes vertes, bleues, solides aux alcalis et au savon.

Procédé de préparation de nouveaux colorants du groupe des phtaléïnes. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89400. — 19 février 1896.)

Les dérivés substitués de la fluorescéïne, notamment les nitro et sulfofluorescéïnes réagissent facilement avec les bases primaires de la série grasse ou aromatique et avec l'ammoniaque. Un reste basique

se fixe dans la molécule de la phtaléïne sans toutefois lui communiquer des propriétés basiques ou diminuer sensiblement son caractère acide. Les propriétés tinctoriales de ces produits sont celles générales des phtaléïnes. Ils se dissolvent dans les lessives alcalines faibles d'où les acides les précipitent. Les nuances qu'ils fournissent sur fibres varient du jaune au rouge.

Couleurs brunes teignant sur mordants. Léopold Cassella et Cie à Francfort. — (Br. allemand 89602. — 21 janvier 1896.)

Les aldéhydes se condensent avec les alcools o-oxyacétophénoniques avec perte d'eau, en donnant naissance à des couleurs appartenant sans doute au groupe de la flavone.

Au lieu d'un alcool o-oxyacétophénonique on peut partir des éthers correspondants, o-oxychloracétophénone, o oxybromacétophénone, dont l'atome halogène s'échange facilement, sous l'action des alcalis faibles, contre de l'hydroxyle. On obtient notamment des couleurs intéressantes en condensant l'alcool gallo-acétophénonique avec les aldéhydes aromatiques.

Procédé de préparation de colorants phénaziniques basiques violets et bleus. Addition aux brevets 69188 et 87560. — Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89659 du 15 septembre 1895.)

La β-naphtyl-o-amidodiméthyl-p-toluidine fondant à 95 96°C. résultant de la condensation du β-naphtol avec l'o-amidodiméthyl-p-toluidine, est chauffée en présence d'un véhicule convenable (glycérine), avec du chlorhydrate de nitrosodialcoylaniline. Il se forme une matière colorante violette bleue caractérisée par une solidité rare au savon et aux bains alcalins.

Couleurs jaunes brunes du groupe des acridines obtenues avec la diamidobenzophénone et les m-diamines. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand 89660. — 25 décembre 1895.)

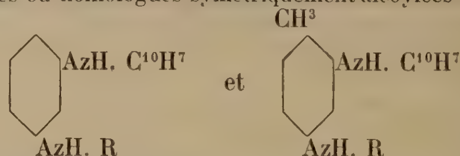
La diamidobenzophénone ou son dérivé diacétylé se combine à chaud avec la m-phénylènediamine ou la m-toluylènediamine pour donner naissance à des colorants jaunes-bruns du groupe de l'acridine.

Comme produits intermédiaires il se forme dans cette réaction des colorants jaunes acridiques, analogues par leur composition et leurs propriétés à l'amidobenzoflavine du brevet américain n° 395080.

En continuant à chauffer le mélange des constituants, les colorants intermédiaires se métamorphosent en colorants de nuances jaunes-brunes. Ces derniers sont bien solubles dans l'eau ; ils teignent le coton mordancé au tannin et le cuir en brun plus ou moins nuancé de jaune.

Nouvelles amines aromatiques et matières colorantes dérivées. E. H. Newton à Londres et Fried, Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. anglais n° 22454 — 20 novembre 1894.)

En chauffant à 240-320° une m-toluylènediamine ou m-phénylènediamine mono-alcoylée, ou la phényl ou toluyl-m-phénylènediamine, avec l'α ou le β-naphtol, en présence d'agents de condensation, on obtient des m-phénylènediamines ou homologues symétriquement alcoylées de la forme générale :



R étant un reste aromatique alcoylé.

De ces amines complexes on dérive des matières colorantes du groupe des azines :

1° Par condensation avec des nitrosodérivés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires ou de leurs produits de substitution.

2° Par l'action des quinonimides ou p-chlorquinonimides de la série du benzène ou du naphtène, ou par l'action des composés p-amidoazoïques correspondants.

3° Par oxydation en présence de p-diamines ou d'acides p-diamine-sulfoniques dont l'un des amidogènes contient un ou deux radicaux alcooliques.

4° En chauffant le dérivé azoïque d'une de ces amines complexes avec une base aromatique.

Ces colorants développent sur coton au tannin des nuances bleues ou violettes, genre indigo.

Couleurs azoïques bleues-noires. Léopold Cassella et Cie à Francfort. — (Br. anglais n° 22273. — 17 novembre 1894.)

On unit le tétrazodérivé d'une p-diamine comme la benzidine, la dianizidine, etc., avec une molécule du δ-amido-naphtol préparé suivant les indications du brevet allemand 79458.

Le produit intermédiaire ainsi obtenu est saturé par une molécule d'un acide amidonaphtoldisulfonique ou dioxynaphtalinedisulfonique. Le brevet vise notamment les acides :

α_1 α_4 amidonaphtol β_1 α_2 disulfonique.

α_1 α_4 dioxynaphtaline β_2 β_3 disulfonique.

Les colorants bleus noirs ainsi formés sont bien solubles à l'eau.

Procédé de préparation de couleurs du groupe des indulines. L. G. Williams et A. Turner, Londres. — (Br. anglais n° 22743 du 23 novembre 1894.)

La violaniline, ses homologues et dérivés phénylés s'unissent avec les nitrosodérivés des amines aromatiques secondaires et tertiaires pour engendrer des couleurs du groupe de l'induline. Il suffit de chauffer les constituants à 70–140°C au sein d'un solvant comme l'aniline, la diéthylaniline ou la diméthylaniline. La réaction achevée, on neutralise par un alcali, distille le véhicule par entraînement à la vapeur d'eau et reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

FILATURE

Perfectionnement dans le traitement des fibres végétales, par Efros. (Br. 255380. — 7 avril 1896. — 18 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but le traitement des fibres végétales destinées aux cordages et consistant à soumettre ces fibres à l'action de silicate de magnésie, glucose, farine, parafine, savon, huile de paraffine, suif, créosote, etc.

Description. — On prend :

Silicate de magnésie	217 kilog.	Créosote	3,5 kilog.
Glucose	280 »	Phosphate de soude	2,25
Farine de froment	127 »	Huile de paraffine	453
Paraffine	22 »	Suif	11
Savon alcalin	16 »	Eau	136
Savon neutre	9 »		

Mettre ensemble l'eau et la farine, laisser reposer 24 heures ; dans un autre récipient mélanger l'huile de paraffine et le silicate de magnésie que l'on ajoute au mélange précédent, puis additionner de glucose. Dans un troisième récipient on mêle l'autre partie de l'huile de paraffine au suif, savon, etc., on ajoute enfin le liquide ci-dessus et l'on chauffe à 60° R. On passe au tamis, et le produit ainsi obtenu sert à imprégner les cordages maintenus à une température de 60°.

Procédé chimique pour le dégommage des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le genêt d'Espagne, par Monge fils, rep. par Assi et Genès. (Br. 255748. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire cuire les fibres avec un oléate alcalin, puis à laver.

Description. — On traite pendant 3 heures 100 kilogrammes de ramie par 20 kilogrammes d'oléate alcalin et 800 kilogrammes d'eau. L'oléate d'huile d'olives contient 65 % de matière saponifiable, 28 % d'alcali combiné et 7 % d'alcali libre.

Procédé mécanique rapide de dégommage, de lavage, blanchiment des matières textiles et plus particulièrement de la ramie soit en lanières soit en écheveaux, par Monge fils rep. par Assi et Genès. (Br. 255749. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à projeter vigoureusement le liquide employé pour le traitement sur les lanières ou écheveaux de la matière textile suspendue verticalement.

Procédé de fabrication de tapis etc. avec les feuilles aciculaires des conifères, par Gerkan et Lietz, rep. par Blétry. (Br. 256628. — 23 mars 1896. — 2 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de linoléum au moyen de feuilles aciculaires de conifères préalablement désagrégées et blanchies, puis mélangées à un liant pour constituer une matière propre à faire des tapis.

Description. — Les feuilles de conifères sont nettoyées et désagrégées au moyen de la vapeur d'eau, par exemple ; puis on les blanchit au moyen d'acides et d'alcalis, on les sèche et on les pulvérise ; on les mélange enfin avec de la poudre de liège et des matières résineuses. On prend pour cela :

Feuilles pulvérisées	35 à 55 kilogr.
Huile oxydée	20 à 30 parties.

(ou résinates calcaires ou poix de stéarine ou résines de distillation d'huile).

Résine	10 à 15 parties.
Térébenthine	3 à 5 »
Matière colorante	5 à 10 »

On opère comme à l'ordinaire.

Nouveau procédé pour blanchir les pièces de coton, par Endler, rep. par Casalonga. (Br. 257266. 16 juin 1896. — 30 septembre 1896.

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fibres de coton par les alcalis caustiques, le chlorure de potassium (?) et le bisulfate de sodium.

Description. — L'auteur décrit son brevet de la façon suivante. Le coton est soumis à l'action d'alcalis caustiques additionnés de bisulfite et de chlorure de potassium (??) puis est pressé aussi fortement que possible ; enfin les pièces sont passées dans un appareil à étuves où elles restent une demi-heure à une heure suivant l'epaisseur.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS

Procédé perfectionné de fixage des couleurs dans les tissus, par The Electro Waterproofing and Dye Fixing company à New-York, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 255754. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer sur le tissu la matière tinctoriale naturelle dissoute

dans un dissolvant convenable, à placer le tissu entre une anode d'un métal oxydable et une cathode convenable et à y faire passer un courant électrique de manière à oxyder l'anode et à combiner l'oxyde ainsi formé avec la matière colorante naturelle de façon à constituer une laque.

Description. — Les tissus sont plongés d'abord dans la dissolution renfermant le principe colorant, les tissus étant entre une plaque ou un cylindre métallique sur le côté positif et ayant sur le côté négatif un conducteur qui peut être construit avec le même ou un autre métal ou qui peut être une plaque ou un cylindre de charbon. Le métal doit être relié au courant positif venant d'une dynamo. Les tissus sont d'abord saturés du colorant, puis placés entre la plaque ou cylindre métallique logée sur le côté positif des tissus et un conducteur convenable. Le courant traverse les fibres du tissu ; l'eau est décomposée par le courant, oxyde le métal au pôle positif et cet oxyde entre en combinaison avec le colorant contenu dans les tissus. Le choix du métal est variable avec la laque à obtenir et le courant varie suivant les conditions de l'opération.

Procédé perfectionné de traitement des tissus pour les rendre imperméables, par The Waterproofing and Dye Fixing Company, rep. par Armengaud jeune. — Br. 255755. — 21 avril 1896. — 1er août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'imperméabilisation des tissus produite par l'action d'un courant électrique sur une anode en métal. L'oxyde formé par l'action du courant se dépose dans le tissu.

Description. — Pour cela le tissu est mouillé avec de l'eau, puis est placé entre une anode en métal oxydable et une cathode convenable en contact avec l'anode. On fait passer le courant électrique à travers le tissu mouillé ; l'anode se trouve oxydée et dépose l'oxyde sur ou dans les tissus, ou bien le tissu peut toucher l'anode et la cathode, ou bien il peut être mouillé d'un electrolyte. On obtient de bons résultats avec des plaques de 5 à 7 centimètres de diamètre, un courant de 30 volts, une pression de 25 kilogrammes et le temps variant de une à trente secondes en moyenne quinze secondes, avec des épaisseurs variables de tissu et avec deux métaux variables.

Méthode perfectionnée de teinture en noir par l'emploi d'un seul bain pour teindre les textiles d'origine végétale ou animale en fils ou tissus mélangés ou non, par Noroy et Lecoq, rep. par Bletry (Br. 255879. — 27 avril 1896. — 5 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture en noir en un bain unique, consistant en plusieurs additions successives des matières employées.

Description. — *1er exemple.* On prend :

Eau	12 à 15 kilog.	Sulfate de fer	14 gr.
Campêche extrait liquide (?)	120 à 130 gr.	Sulfate de magnésie	5
Sulfate de cuivre	10 à 20	Chlorure de magnésium	6
Acide pyrolygneux	20 à 60	Bichromate alcalin	50
Amidon nitré	50	Ammoniaque ou soude. Q. S. pour alcooliser la liqueur.	
Alun	12		

2e exemple.

Campêche	120 à 180	Sulfate de zinc	4
Alun	15	Bichromate	48 à 52
Sulfate de fer	18		

Toutes les autres substances comme ci-dessus :

3e exemple.

Alun	15	Chlorure de magnésium	5
Sulfate de magnésie	6	Bichromate	48 à 52
Sulfate de fer	8		

Tout le reste comme dans l'exemple n° 1.

Procédé de rongeage en blanc et en couleur pour les tissus teints au rouge paranitraniline, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 255997. — 30 avril 1896. — 10 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer des couleurs rongeant, renfermant du protochlorure d'étain et des substances dissolvant le rouge à ronger telles que la glycérine et différents glycérides, acétine, chlorydrine, tartracétine, lévuline, etc., et alcools difficilement solubles et leurs éthers.

Description. — On imprime sur le rouge une couleur rongeant avec sel d'étain contenant 30 à 150 grammes d'un dissolvant mentionné ci-dessus ainsi qu'acétate et citrate d'ammoniaque ou d'autres alcalis pour garantir la fibre contre la corrosion et d'un épaississant comme la farine de blé, la dextrine, la gomme. Le tissu imprimé et teint est exposé à la vapeur et pressé à l'eau chaude, bien lavé et trempé dans une solution faiblement acide et fortement diluée de chlorure de chaux, qui a pour but de vivifer et reproduire la couleur rouge, si elle brunit sous l'influence du vaporisage.

Procédé d'enlevage sur noir Vidal, vert Italien et sur les noirs des brevets français du 7 avril 1894, n° 237610, du 26 novembre 1894. N° 243143, du 6 juin 1895, n° 247936 et d'une façon générale sur toutes les couleurs se rattachant à ces groupes c'est-à-dire obtenues par l'action des sulfures sur des corps aromatiques, par Société Lepetit, Dolfus et Gansser, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 256037. — 1er mai 1896. — 11 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur l'emploi d'oxydants énergiques comme rongeants pour les matières colorantes ci-dessus et que l'on peut appeler genre Cachou Laval. Tels sont les permanganates, ferricyanures, chlorates, persulfates.

Description. — *Epaississant.* Amidon de blé 44, eau adragante à 10 % 30, huile de ricin 60, eau 250. — *Impression.* Epaississant 25, prussiate rouge 3, chlorate de soude 6, avec ou sans acide citrique. Sécher, vaporiser une heure à vapeur bien sèche, savonner fortement au bouillon.

2°) Prendre gelée d'alumine ou toute autre substance sans action sur le permanganate. On y ajoute 3/4 de son poids de permanganate finement pulvérisé, on broie le tout, on imprime, sèche, passe à froid en bisulfite acidulé avec HCl ou avec acide oxalique ou à l'eau oxygénée acidulée pour détruire le bistre de manganèse ; on rince et savonne légèrement.

Nouveau genre de teintures minérales à reliefs conservés et leur fabrication, par Petit Jean — (Br. 256035. — 1er mai 1896. — 10 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé destiné à assurer la conservation du relief dans les papiers peints ou tentures en cuir, etc., consistant à interposer entre deux feuilles de papier ou d'étoffes servant de supports une couche de pâte ou matière plastique susceptible de durcir par séchage tout en restant souple. Cette matière est produite de la façon suivante :

Description. — On fait de la colle avec de la farine et de la bière dans la proportion de 1 kilogramme de farine pour un demi-litre de bière, on mélange 1kg,500 de cette colle, 1 kilogramme de ciment de Portland ; on peut aussi faire la matière avec de la farine de seigle, 1 kilogramme mélasse, 1 kilogramme ; sciure de bois, 0kg,500; ou gélatine 1kg,100, colle forte 3kg,250, ciment de Portland 0kg,500.

Traitement des tissus après obtention de la moire antique, par Société Vignet et Fils, rep. par Rabilloud. — (Br. 256188. — 8 mai 1896. — 17 août 1896.)

Objet du brevet. — Mouillage à la benzine des tissus noirs soumis au calandrage pour moire antique, dans le but de fixer à nouveau sur ces tissus la teinture et la charge désagrégées par la pression. On peut remplacer la benzine par d'autres liquides convenables.

Procédé pour la production de matières colorantes azoïques sur la fibre, par Kinzelberger, à Prague (Bohême). — (Br. 256241. — 9 mai 1896. — 18 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour la production de colorants azoïques noirs sur fibres, consistant à faire agir les dérivés diazoïques, des amidochrysoïdines sur la fibre imbibée de β-naphtol sodé. Les dites amidochrysoïdines sont formées au moyen des composés diasoïques de l'acétyl-para-phénylène diamine, par sa combinaison avec la métaphénylène diamine, l'ortho-para-toluylène-diamine, ou la diméthyl métaphénylène diamine et par désacétylisation des corps ainsi oblenus. Ces chrysoïdines peuvent être obtenues d'une autre manière connue.

Description. — Dissoudre 53 parties en poids de la base de l'amidochrysoïdine (triamido azobenzine) dans 5 parties en poids d'eau et 7 parties d'acide chlorhydrique à 1,2 de densité : ajouter 45 parties de glace, diazoter avec 1p,78 de nitrite. Mélanger la solution diazoïque avec 110 parties en poids d'épaississant à base d'amidon acidulé par l'acide acétique additionné d'une solution aqueuse de 5, 6 parties d'acide oxalique, enfin ajouter avant d'imprimer 2p,4 du poids d'acétate de sodium. On mordance au β-napthol sodé additionné de combinaisons convenables d'acides gras.

Procédé pour obtention directe sur tissus des effets du mélange Vigoureux, par Giesler et Dabert, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 256919. — 3 juin 1896. — 11 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer un pointillé ou un granité quelconque sur tissu écru quelconque, à vaporiser à basse température à vapeur humide le dit tissu imprimé pour fixer la couleur, à le soumettre à l'action d'un foulage léger ou autre manutention similaire d'apprêt propre à déplacer les fibres des tissus et à unifier l'impression.

Procédé et appareil pour produire des teintures ayant le brillant de la soie sur fils et tissus en fibres végétales et sur diverses autres matières, par Société Heberlein et Cie, teinturiers à Waterwyl (canton de Saint-Gall, Suisse) rep. par Armengaud jeune (Br. 257045. — 8 juin 1896. — 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Production sur textiles, cuir, caoutchouc, gutta, bois, métal, etc., de teintures ayant le brillant de la soie en traitant les dites matières par une dissolution alcoolique d'un colorant organique convenable additionné de collodion et à débarrasser par séchage du dissolvant volatil de la dite solution.

Pour cela, on passe à travers un bain de teinture (sans mordançage préalable) formé d'une dissolution alcoolique d'une couleur basique d'aniline, d'un colorant de la série des phtaléines, ou d'un azoïque (colorants ne teignant pas les fibres végétales non mordancées. On peut employer des colorants substantifs tétrazotés et la teinture se fait à chaud.

Description. — *Exemple.* On traite d'abord les fibres par une dissolution d'empois d'amidon, puis on sèche. On la passe alors dans une caisse remplie à moitié d'une dissolution de collodion préparée avec 5 parties de dinitrocellulose (?) 80 parties d'alcool, 20 parties d'éther et à laquelle on ajoute une solution alcoolique aussi concentrée que possible de couleur basique d'aniline voulue (auramine, vert brillant, vert malachite, bleu victoria, bleu de méthylène, bleu d'aniline, violet de méthyle, etc.)

Méthode de fabrication de matières d'impression colorées en bronze d'aluminium pour impression sur tissus ou étoffes en tous genres, par Scharp et Maicon rep. par Bert. — (Br. 257139. — 11 juin 1896. — 26 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une mixture (A) composée de gomme arabique, d'huile de lin, d'huile de résine et d'esprit de dextrine et d'une mixture (B) faite avec de l'huile de lin, du minium, de la litharge, de la térébenthine.

Description. Mixture A. — Gomme arabique 16,6, huile de lin 50, huile de résine 16,7, esprit de dextrine (?) 16,7.

Mixture B. — Huile de lin 90, minium 22, litharge 22,5, térébenthine 360 litres, les autres matières étant évaluées en kilos.

Nouveau procédé de transformation des tissus unis, soie pure, ou mélangés en façonnés ou crêpés ainsi que des fils de même nature, soie ou mélangés, par Graissot, rep. par Freydier, Dubreuil et Janicot. — (Br. 257588. – 27 juin 1896. — 12 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation des tissus unis de soie pure ou mélangés en façonnés ou crêpés ainsi que des fibres soyeuses, fils simples, grèges ou moulinés à deux brins en organsin ou en trame et aussi mélangés avec moulinage d'un fil de coton, de lin, de ramie et toutes autres matières végétales ou de laine en tussah destinés à la fabrication.

Description. — On emploie pour cela des chlorures d'ammonium, de sodium, de potassium ou de magnésium et de calcium, mais de préférence les chlorures d'ammonium et de sodium. On opère à froid. On fait une solution des chlorures cités à 16° ou 18° B., on immerge les tissus pendant cinq minutes pour mousselines, tulles, gazes, crêpes de Chine et pendant dix minutes pour foulards, pungees de Chine et tissus déconfits, on sort et essore, puis on passe dans un second bain à 5° B de carbonate de la base du chlorure employé. On laisse cinq minutes et l'on rince à grande eau, essore pour les unis seulement ; on laissse sécher à 30°-40°, puis, on teint comme d'habitude. Pour obtenir des dessins façonnés ou imprime des réserves comme d'habitude sur les tissus unis, ces réserves se font à base de résine en solutions concentrées. Quand l'impression a été séchée à l'air on enlève avec une brosse toute la terre de Sommières qui a servi à saupoudrer l'impression afin de préserver le fond du tissu de toutes rappliques lors des manipulations d'étendages, puis on procède à l'immersion de la façon indiquée ci-dessus : c'est à-dire on fait subir au tissu le traitement aux chlorures, puis au carbonate comme cela a été décrit.

BOISSONS

Utilisation des drèches ou déchets de grains des cuves-matières des brasseries et distilleries, par Bailey et Ford, rep. par de Mestral. — (Br. 255435. — 9 avril 1896. — 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de transformer en principes fermentescibles les 50 à 55 °/₀ d'hydrates de carbone contenus dans les drèches et déchets de brasseries ainsi que les 2 °/₀ d'amidon qu'ils contiennent.

Description. — Pour cela, il suffit de chauffer à 100° ces produits, puis après refroidissement l'on ajoute un ferment tel que la diastase, extrait de malt, moto, etc., et ensuite on agite bien la solution, on laisse reposer et attaquer l'amidon pour le transformer en maltose et dextrine. A ce moment on ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique, oxalique, phosphorique, chlorhydrique à 1 °/₀. On fait bouillir pendant trente minutes, il y a saccharification de la dextrine, transformation de la maltose en dextrose. Des 55 °/₀ d'hydrates de carbone, 30 à 40 °/₀ sont transformés en sucre. On peut faire bouillir sous pression pour augmenter le pourcentage des sucres etc. Enfin on neutralise par le carbonate de chaux à 2 °/₀, on laisse reposer et on obtient une liqueur que l'on peut utiliser avec le moût ordinaire.

Perfectionnement dans la fabrication de boissons gazeuses et dans la préparation des matières employées en vue d'obtenir des sous-produits utilisables, par Hargreaves, chimiste à Farnwerth, par Widness, comté de Lancaster. (Angleterre) rep. par Dumas. — (Br. 258039. — 13 juillet 1896. — 30 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant surtout pour but, dans la préparation des eaux ou autres boissons gazeuses, la préparation et l'emploi d'un produit tel que le bisulfate de soude lequel après avoir réagi sur le bicarbonate de soude donne du sulfate neutre que l'on peut utiliser.

Description. — On prépare le bisulfate de soude destiné à cet emploi en chauffant ensemble à une température de 270° C.: sulfate de soude desséché 177,5, acide sulfurique monohydraté 100. On maintient la température jusqu'à fusion calme, puis on met le produit en morceaux, ou on le granule. C'est ce bisulfate, qui, mis en contact avec le bicarbonate, produira l'acide carbonique destiné à charger la boisson de gaz et qui régénérera le sulfate neutre que l'on emploiera pour une autre opération.

ALCOOL. — VIN. — ETHER. — VINAIGRE

Procédé d'épuration de flegmes et des alcools en général, permettant de détruire ou d'atténuer les goûts d'origine de ces flegmes ou alcools, d'élever le rendement du premier jet de la distillation et d'obtenir une meilleure qualité par l'emploi combiné des alcalis caustiques, d'acide carbonique et de charbon végétal, par Calmant, rue Saint-Charles, 113, Paris. — (Br. 257597. — 26 juin 1896. — 15 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des flegmes ayant pour objet de détruire ou mieux de résinifier les aldéhydes qui donnent le mauvais goût, par l'emploi des alcalis caustiques en solution assez concentrée, suivi d'un traitement par l'acide carbonique et le charbon végétal.

Description. — Prendre 200 hectolitres de flegmes à 45°, additionner de 20 kilogrammes de potasse caustique ou de soude caustique ; laisser quarante-huit heures environ en contact, puis filtrer sur du charbon végétal dont la quantité varie de 10 à 30 °/₀ en volume pour un hectolitre d'alcool à 90°.

Procédé d'utilisation des moisissures pour extraire de tous les résidus et en particulier de ceux provenant du traitement de matières amylacées sucrées de l'alcool de mucédinées pour la panification, la distillation, la saccharification, par Collette fils, distillateur et Boivin. — (Br. 258084. — 15 juillet, 1896. — 3 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Emploi de l'*Amylomyces Rouxii* découvert par Calmette en Indo-Chine pour l'utilisation des hydrates de carbone des drèches de distillerie.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

ALCOOL. — ÉTHER. — VINAIGRE

Procédé de préparation d'une enzyme diastasique, Jokichi Takamine à Péoria (Illinois) Etats-Unis d'Amérique. — (Br. allemand T 4264. — 10 septembre 1894. — 17 septembre 1896.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes consistant à semer les spores d'un champignon spécial, obtenu d'après les indications du brevet n° 79763 (*M. Sc.* brevets 1895, pp. 98, 145, 156 et 157 et 1896, p. 14) sur du son, à mélanger ensuite cette masse, après suffisant développement du champignon avec une nouvelle dose de son et extraire aussitôt (c'est-à-dire avant qu'il se soit produit une végétation dudit champignon avec le son de la deuxième addition) à l'eau ; on obtient ainsi une solution d'enzyme ou d'un mélange d'enzymes d'où l'on peut précipiter et séparer celles-ci par les méthodes connues pour obtenir un extrait actif concentré.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à extraire séparément le son ensemencé et à mélanger l'extrait avec celui de son frais n'ayant subi aucune préparation. On concentre à consistance convenable et on extrait les enzymes par les mêmes moyens qu'au § 1.

Description. — Sous le nom de Takakoji, l'auteur a désigné, dans ses précédents brevets, une masse obtenue en abandonnant à la fermentation spontanée du son de céréales, dans des conditions déterminées de température et d'humidité. Cette préparation contient à la fois des ferments diastasiques et des ferments alcooliques.

Les premiers sont solubles dans l'eau, tandis que les ferments alcooliques, ferments figurés ne s'y dissolvent pas.

Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour séparer du Takakoji les ferments diastasiques capables de saccharifier l'amidon d'avec les ferments alcooliques qui transforment les sucres fermentescibles en alcool.

On peut sécher le produit et en séparer par le tamis les spores du ferment alcoolique : il passe une fine poussière qu'on recueille et conserve à cet état. La partie séchée sur tamis contient la diastase qu'on extrait et isole par les moyens connus (diffusion, précipitation par l'alcool).

On peut encore extraire à l'eau les deux ferments et les séparer ultérieurement.

Quel que soit le procédé employé, on conserve le Takakoji pour l'usage à l'état de solution concentrée ; une semblable solution traitée par l'alcool précipite le ferment diastasique, l'enzyme, sous forme solide, ne contenant qu'une très faible proportion de sels minéraux.

Procédé de saccharification de substances amylacées, Jokichi Takamine à Péoria (Illinois), États-Unis d'Amérique. — (Br. allemand T. n° 4265. — 10 septembre 1894. — 17 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de saccharification de substances amylacées consistant à empâter et démêler les matériaux suivant les procédés habituels et à les traiter ensuite par une enzyme ou un mélange contenant l'enzyme dont la préparation est décrite dans le brevet T. 4264. (Brevet précédent.)

Description. — L'auteur a reconnu que les grains de céréales réduits en poudre grossière et débarrassés de leur excès d'amidon offrent des propriétés diastatiques dues à la présence de certaines substances mal connues. En mélangeant une semblable préparation avec les diastases connues sous le nom de Takakoji, on exalte singulièrement l'activité de ces dernières, bien que les farines tout venant de céréales soient par elles-mêmes peu actives.

On prépare un extrait en traitant le son ou la farine de son par l'eau que l'on chauffe, en remuant, après que la matière s'est convenablement ramollie et gonflée ; on peut aussi se contenter de faire filtrer l'eau à travers des caisses remplies de farine de son. Le liquide exprimé et filtré contient une proportion assez importante de substances dissoutes, qui, mélangées au Takakoji ou à la diastase de Takakoji, donnent un agent de saccharification remarquablement actif.

On peut aussi brasser simultanément le Takakoji et la farine de son avec l'eau, à froid ou à chaud, exprimer et filtrer. On ajoute 10 °/₀ environ de cette préparation à la substance amylacée qu'on veut saccharifier, celle-ci ayant été préalablement brassée et décoctionnée comme d'habitude.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Perfectionnements à la fabrication des succédanés du café, « Kathreiners Malzkafee Fabriken, » Munich. (Br. allemand G 9716. — 16 avril 1895. — 24 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Perfectionnement à la fabrication de succédanés de café consistant à soumettre les grains de céréales à l'action d'un courant électrique réglé de manière à agir sur les composés disposés dans le grain entre le périsperme et l'épisperme qui, après torréfaction, fournissent alors moins de substances azotées solubles et sapides, qui altèrent le goût du produit.

Description. — Soit par exemple l'application du procédé à la préparation du café d'orge.

On gonfle la céréale dans l'eau pure ou dans l'eau additionnée d'un électrolyte convenable comme le sulfate de sodium par exemple, à une température de 20 à 70° C. Lorsque l'intérieur du grain est ramolli jusqu'à la substance amylacée, on intercale l'appareil dans le circuit d'une dynamo sous une tension de 5 à 10 volts. Le débit est réglé suivant la masse à traiter et suivant la nature de la céréale ; plus celle-ci est azotée, plus il convient de forcer le courant.

Il faut compter suivant ces cas sur un courant de 500 à 6000 Watts par quintal métrique de céréale. Durant cette action, on renouvelle à plusieurs reprises l'eau de trempage, de manière qu'à la fin de l'opération l'humidité ait pénétré jusqu'au cœur du grain.

Après un dernier lavage, on étend le produit sur des claies et le sèche à basse température, finalement dans une étuve ou une touraille. On torréfie comme d'habitude.

Aliment équivalant au lait de femme pour la nourriture de la première enfance. Addition au brevet n° 83371. « Gebrüder Pfund » pour « Dresdener Molkerei ». — (Br. allemand D. n° 7497. — 25 avril 1896. — 19 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un lait dont la composition se rapproche de celle du lait de femme consistant à ajouter à du lait gras une émulsion de sucre de lait et d'albumine préalablement séchée.

Description. — On stérilise l'émulsion d'albumine et de sucre de lait en l'amenant à siccité par évaporation dans le vide à basse température. On évite ainsi la coagulation partielle de l'albumine et on obtient une masse stérilisée dans laquelle aucun germe ne se développe. On l'ajoute au moment d'en faire usage à du lait frais et l'on étend convenablement avec de l'eau stérilisée.

Procédé pour pasteuriser des liquides, notamment la bière en fûts. E. Lychenheim à Schwartau. — (Br. allemand L. 9849. — 18 septembre 1895. — 29 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour pasteuriser des liquides, notamment la bière en fûts consistant à chauffer le liquide dans un fût incomplètement rempli, puis à faire le plein, au fur et à mesure que le liquide se refroidit et se contracte en versant dans le fût de la bière (ou autre liquide) préalablement pasteurisé, et prenant toutes précautions pour qu'il ne puisse pénétrer dans le récipient ou arriver au contact du liquide de remplissage aucun germe ; cette condition peut être réalisée au moyen de gaz carbonique ou d'air calciné.

Description. — On plonge le fût incomplètement rempli de la liqueur à pasteuriser dans un bain-marie, la bonde ouvrant à l'air libre. Lorsque le liquide a pris la température suffisante à la destruction des ferments et spores, on le met en rapport avec un gazomètre contenant de l'air ou du gaz carbonique débarrassé de spores par exemple par une calcination préalable ou par son passage sur de la glace. En opérant avec la bière et le gaz carbonique, on fait pénétrer le tube abducteur du gaz au sein du liquide et on opère sous une pression convenable ; le gaz perdu durant le chauffage est ainsi remplacé.

Lorsque le contenu du fût a repris la température extérieure, on fait le plein avec de la bière préalablement pasteurisée. On peut d'ailleurs varier ce mode opératoire et faire le plein au fur et à mesure du refroidissement.

Procédé d'extraction de substances albumineuses des organes végétaux ou animaux. Dr D. Finkler à Bonn. — (Br. allemand F. 8370. — 13 juin 1895. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir l'albumine et ses analogues des substances animales ou végétales, pouvant contenir de l'hémoglobine, des corps gras, des composés odorants ou sapides, consistant à oxyder les matières étrangères par l'eau oxygénée à chaud qui ne décompose, ne gonfle et ne dissout pas l'albumine. On extrait ensuite par lixiviation les produits de décomposition de ces corps étrangers.

Description. — Le procédé est surtout applicable à l'extraction de l'albumine du sang.

On étend le sang d'eau pour dissoudre les globules, ajoute environ 1/10 du poids du sang de sel marin, puis 2 à 10 parties d'eau oxygénée à 10 % pour 10 parties de sang primitif.

On fait bouillir ; l'hémoglobine et l'hématine s'oxydent en fournissant de l'urobiline ou autres matières colorantes analogues ; les matières odorantes ou sapides du sang, une partie des graisses, des savons ou acides gras libres sont décomposés ; les bactéries sont tuées et leurs produits de décomposition détruits ou solubilisés. En même temps l'albumine est coagulée. Il suffit de la laver plusieurs fois à l'eau pour en éliminer presque tous les corps étrangers devenus solubles. On peut terminer, le cas échéant, par des extractions à l'alcool, à la benzine, sulfure de carbone ou autres solvants du même genre.

Procédé de préparation d'extraits de café, thé, maté ou autres analogues, entièrement solubles dans l'eau. Dr B. Alexander Ratz à Goerlitz. — (Br. allemand, A. 4779. — 4 juin 1896. — 7 décemdre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'extraits concentrés de café, thé, maté, ou analogues consistant à ajouter à l'extrait aqueux de ces substances une quantité de certains agents de neutralisation équivalente à la proportion de tannin ou d'acide tannique contenue dans l'extrait et formant avec l'acide tannique des sels solubles ; on évapore ensuite à consistance voulue ou même à siccité, après addition éventuelle de sucre.

Description. — Les extraits de café, thé ou autres analogues se troublent lorsqu'on les concentre par le fait, par suite de la formation de tannates insolubles avec les constituants azotés de nature albumineuse qu'ils contiennent.

Pour obvier à cet inconvénient, on ajoute à l'extrait réduit environ aux 2/3 de son volume primitif des substances formant avec le tannin des sels solubles n'agissant plus sur les albuminoïdes de l'extrait, même lorsqu'on évapore à siccité.

Le brevet est muet sur la nature des substances employées à cet effet.

Appareil pour la pasteurisation continue de conserves alimentaires ou boissons, A. Pindskoffe à Copenhague. — (Br. danois, n° 519 du 28 août 1895. — (Chem. Ztg.)

Un grand bain-marie de forme allongée est disposé de telle manière que dans son milieu règne la température exigée pour la pasteurisation, tandis que l'une des extrémités est refroidie par le contact des récipients contenant les conserves à pasteuriser, l'autre étant refroidie par injection d'air.

Les boîtes de conserves ou flacons sont disposés dans des paniers ou des wagonnets qui circulent lentement à travers le bain, séjournant le temps voulu dans la partie la plus chaude et passant ensuite dans la zone refroidie d'où ils sont enlevés. Les dimensions du bac bain-marie et des wagonnets doi-

vent être telles que l'encombrement produit dans l'appareil en marche continue mette obstacle au mélange de l'eau chaude de la partie centrale avec l'eau plus froide des deux extrémités.

Procédé de conservation des œufs et d'autres aliments analogues qu'il s'agit de préserver du contact de l'air, W. Jessen à Copenhague. — (Br. danois, n° 514 du 26 juin 1895. — (Chem. Ztg.)

On plonge les œufs dans une dissolution de caoutchouc dans le naphte ou la benzine et les extrait aussitôt. Après évaporation du solvant, la coquille est revêtue d'un enduit imperméable à l'air. (On peut douter de l'efficacité de ce procédé, les membranes minces de caoutchouc n'étant pas imperméables aux gaz. Une solution de résine additionnée de corps gras rendrait les mêmes services et coûterait moins cher.)

Fabrication de caramel pour la coloration de substances alimentaires et boissons, T. D. Lichtenstein à Londres. — (Br. anglais, n° 11154. — 6 juin 1895.)

Le procédé consiste à injecter de l'air ou un mélange d'air et de vapeur d'eau dans du sucre fondu, contenu dans un vase chauffé à température convenable. En raison de l'énergique agitation que produit l'insufflation d'air ou d'un mélange d'air et de vapeur fourni par un injecteur, la température se répartit également dans toute la masse du produit à caraméliser.

Le sucre peut être remplacé par du glucose, de la dextrine, des mélasses ou sirops sucrés d'origine quelconque.

Appareil pour le dosage volumétrique du beurre dans le lait. A. W. Stokes à Londres. — (Br. anglais, n° 12184. — 24 juin 1895.)

L'appareil se compose d'une sorte de pipette avec deux parties étranglées dont l'une cylindrique portant une graduation. Nous ne pouvons donner sans dessin une exacte idée de l'appareil que nous avons voulu seulement signaler aux intéressés. L'extraction du beurre se fait au moyen d'alcool amylique dont l'augmentation de volume indique la teneur cherchée.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Emploi comme lubrifiant et comme anti-rouille d'émulsions aqueuses d'huiles minérales, MM. Rotten à Berlin. — (Br. allemand, R. 9886. — 13 novembre 1895. — 24 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'un lubrifiant anti-rouille pour le fer et l'acier consistant à neutraliser par une lessive alcaline une dissolution d'acide oléique dans de l'huile minérale lourde et à émulsionner cette préparation dans l'eau.

Description. — On ajoute à de l'huile minérale lourde, huile de paraffine ou de vaseline ou autres analogues de 15 à 20 °/₀ d'acide oléique. On neutralise celui-ci avec une lessive alcaline ou avec l'ammoniaque aqueuse. Le produit ainsi obtenu s'émulsionne sans difficulté avec des quantités d'eau à déterminer par des essais préalables suivant la nature de l'huile minérale.

Pour employer cette préparation comme anti-rouille, on peut l'émulsionner avec une quantité relativement considérable d'eau.

Procédé de purification des graisses, notamment du beurre de coco, M. Ch. A. Ruffin à Paris. — (Br. allemand, R. 10053. — 31 janvier 1896. — 23 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de purification des graisses, plus spécialement applicable à la graisse ou beurre de coco consistant à réduire l'émulsion qui se produit par la neutralisation des acides gras au moyen de la chaux, en soumettant le produit à l'action du vide pour éliminer l'eau du mélange et faciliter ainsi la séparation d'un sel gras calcaire.

Description. — Le procédé est le même, en principe, que celui décrit dans le brevet français 253417 appliqué à l'huile de palme (M. Sc. Brevets 1896, p. 193. Voici comment on procède avec le beurre de coco. Le produit brut ou séparé au préalable par expression des parties les plus fusibles est intimement mélangé avec de la chaux (éteinte ?) et malaxé dans un appareil clos muni d'agitateur et chauffé par un double fond ou un serpentin à vapeur. En faisant le vide dans le récipient, l'eau introduite dans ce mélange avec la chaux s'élimine rapidement. A un moment donné, le sel calcaire produit se rassemble en petits grumeaux qui gagnent le fond de la masse de graisse fondue. A cet état, celle-ci peut être filtrée sans difficulté dans une essoreuse ou un filtre presse.

Si l'on continue à chauffer sous pression réduite, après la formation des grumeaux, toute l'eau étant volatilisée, le savon calcaire forme croûte sur les parois et le fond de l'appareil, et il suffit de décanter la graisse purifiée fondue. Toutefois il est préférable de s'arrêter au premier temps et de filtrer dès que le savon s'est rassemblé en flocons, à cause des risques d'altération du corps gras par surchauffe.

Préparation d'une lessive dégageant de l'ammoniaque, addition au brevet 89180 (R. 9933 M. Sc. Brevets 1896, p. 176.) W. Rœdiger de la maison Kluge et Cie à Magdebourg. — (Br. allemand, R. 10549. — 5 septembre 1896. — 2 novembre 1896.)

L'invention (?) consiste à ajouter à de la poudre de savon un sel ammoniacal quelconque et une certaine proportion de sel de soude sec. Ce dernier fixe l'eau dégagée par la double décomposition du sel ammoniacal et du savon.

Préparation d'un savon ammoniacal, H. Heaton à Bradford. — (Br. anglais 23054. — 28 novembre 1894.)

Dans le même ordre d'idées que l'inventeur du brevet précédent, H. Heaton mélange du savon sec, pulvérulent, avec un sel d'ammoniaque et une quantité convenable de pétrole. Ce dernier empêche la décomposition du sel ammoniacal qui ne réagit avec le savon qu'au moment de l'emploi et sans perte prématurée d'ammoniaque.

Procédé pour l'extraction de composés potassiques du suint, H. T. Vulté à Rochelle (New-York, États-Unis d'Amérique. — (Br. américain, n° 559826 du 12 mai 1896. — (Chem. Ztg.)

Procédé pour extraire la potasse du suint, sous forme de carbonate, consistant à chauffer la graisse

de laine dans un pétrole lourd, à point d'ébullition assez élevé. Après un temps de chauffe assez long, les substances azotées et les sels de potasse contenus dans la graisse de laine se réunissent en un dépôt. On décante la solution de lanoline, lave le résidu au pétrole, calcine et extrait à l'eau.

Procédé de préparation de savons colorants, Sophie Andersen à Skien. — (Br. norwégien, 4617 du 8 juillet 1895. — (ibid.)

Procédé de préparation d'un savon qui dégraisse les étoffes et les teint en même temps.

On ajoute à 25 kilogrammes de savon, cuit et prêt à être coulé en formes, environ 1 kilogramme d'une matière colorante artificielle en dissolution dans l'alcool, et ajoute 125 grammes d'alun en solution aqueuse.

Les étoffes de laine qu'on lave avec ce savon sortent non seulement parfaitement dégraissées et propres, mais teintes bien également. On les rince à l'eau pure.

Préparation d'un nouveau lubrifiant dit « oléumine », E. J. Odenius à Goteborg (Suède.) — (Br. suédois, n° 6985. — 28 février 1896.)

Le produit se compose des substances suivantes :

Graisse d'origine animale	50 à 100 parties	Talc	5 à 15 parties
Graisse végétale	5 à 25 —	Baryte (sulfate)	5 à 10 —
Huile minérale	5 à 25 —	Plombagine	$\frac{1}{2}$ à 15 —
Glycérine	2 à 15 —		

Qu'un industriel fabrique et vende de pareil cambouis, cela n'est qu'ordinaire ; mais demander un brevet pour une semblable composition (et l'obtenir) dans un pays où le brevet est soumis à l'examen préalable, c'est mois banal.

Préparation de savons contenant du peroxyde de sodium, A. Blummer à St-Pétersbourg. — Privilège russe, n° 287 du 30 décembre 1895. — Chem. Ztg.)

Pour exalter les propriétés épurantes, désinfectantes et antiseptiques des savons ordinaires, des savons de toilette ou des poudres de savon (lessives), on ajoute à la pâte du savon encore tiède contenant environ 65 $^0/_0$ de son poids d'acide gras, une solution de peroxyde de sodium dans l'eau froide. Pour 100 parties de savon, il convient d'employer au plus 0,5 partie de ce peroxyde. Le savon se concrète au contact de cette solution, et il se dégage de l'oxygène dont les bulles fines restent emprisonnées dans la pâte du savon. La légère alcalinité que conserve le savon ainsi préparé ne nuit en aucun cas à son emploi.

Poudre de savon ammoniacale pour le lavage des tissus de laine et de coton, A. Angelbis et H. Drosdowski à Moscou. — Privilège russe, n° 294 du 30 décembre 1895 (ibid.)

On prépare un savon à excès d'alcali caustique en employant à la saponification :

Oléïne	150 parties
Hydrate de soude (NaOH)	28 —
Eau	100 —

Lorsque le savon est cuit, on y incorpore :

Soude calcinée	50 parties
Borax pulvérisé	6 —

On coule en formes de bois, réduit la masse durcie en copeaux que l'on sèche et pulvérise. A la poudre ainsi obtenue, où l'on dose l'excès d'alcali, on mélange une quantité équivalente de sel ammoniac pour qu'au moment de la dissolution toute la soude libre soit transformée en sel marin avec mise en liberté d'ammoniaque.

En l'absence d'humidité cette poudre se conserve durant des années sans altération.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS

Procédé de préparation d'ambre naturel ou artificiel marbré et nuancé de diverses teintes, Spiller frères, à Vienne. — (Br. allemand, S., n° 9333. — 19 mars 1896. — 24 septembre 1896.

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'ambre marbré et nuancé dans toute son épaisseur, consistant à ajouter à de la poudre d'ambre naturel ou à du copal ou à un mélange en proportions convenables de copal et d'ambre, un colorant inaltérable à la chaleur. En agglomérant ce mélange dans des moules chauds, sous une pression convenable, on obtient de l'ambre homogène et d'une nuance déterminée.

On fragmente le produit et le mélange avec des fragments de préparations analogues diversement colorées. En réagglomérant le tout sous l'action de la chaleur et d'une forte pression, on obtient l'ambre marbré et nuancé faisant l'objet du présent brevet :

Description. Comme matières premières on emploie les fragments d'ambre naturel de second choix, les déchets de fabrication et le copal. On réduit ces substances en poudre plus ou moins fine ou seulement en grains assez menus. On divise la poudre en autant de parties que l'on désire associer de nuances dans le produit final.

Chaque partie est mélangée, à sec ou bien avec addition d'eau ou d'alcool, avec une couleur résistant à une température de 250-300° sans décomposition ou altération sensible de sa nuance Suivant l'intensité du pouvoir couvrant, on emploie de 30 à 50 grammes de couleur par kilogramme d'ambre.

Pour obtenir du noir on emploie le noir de fumée ; pour le blanc, du blanc de zinc ; le rouge s'obtient avec le cinabre, le bleu avec le bleu de cobalt, le jaune avec les sulfures de cadmium, etc.

On forme ces préparations en plaquettes en les chauffant à 240-250° et les comprimant à 100-130 kilogrammes par centimètre carré.

De ces plaques concassées en fragments de toutes grosseurs, on forme par mélange des plaques polychromes par le même procédé de pression à chaud.

Procédé de préparation de laques colorées, inaltérables à la lumière, C. F. Heyde à Berlin. — (Br. allemand, H. 13893 — 20 septembre 1893. — 8 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de laques colorées résistant à l'action de la lumière, consistant à provoquer au sein de la laque ou du vernis, la formation de combinaisons de matières colorantes avec des mordants appropriés.

Description. — L'objet à décorer ayant reçu une ou plusieurs couches de vernis façon Japon, est plongé dans la solution alcoolique d'une matière colorante capable de former une laque avec un sel métallique. On rince et enlève l'excès de colorant avec une solution du mordant. On peut aussi ajouter une matière colorante soluble dans les essences au vernis et plonger ensuite en bain de mordant.

Préparation d'une colle au moyen de caséïne, de chaux et de résine, L. H. C. Thomsen à Hanovre. — (Br. allemand, T. 5044. — 24 juillet 1896. — 8 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une colle consistant à ajouter de la caséïne à un résinate calcaire.

Description. — On malaxe 100 grammes de caillebotte (fromage mou) avec 10 grammes de chaux éteinte jusqu'à ce que la pâte ait pris la consistance d'une pommade fluide. On y délaie peu à peu 150 grammes de colophane, de résine mastic ou autre résine analogue. La masse devient de plus en plus ferme et s'échauffe légèrement. On l'applique contre les surfaces à rapprocher, en couche assez mince, presse fortement et soumet pendant quelques moments à une température de 100-140° C.

Vernis siccatif, The Petroleum Products Syndicate Limited, Londres. — (Br. allemand, P. 7733. — 10 décembre 1894. — 26 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de vernis séchant rapidement consistant à traiter les vernis composés de pétrole, de résine et de savon de résine par des sels minéraux employés pour la préparation des huiles et vernis gras siccatifs ordinaires.

Description. — Soit un vernis composé de

Pétrole	100 parties
Résine colophane	60 à 70 —

et d'une quantité d'alcali suffisante pour saponifier la résine. On agite pendant plusieurs heures, à froid, cette préparation avec un sel siccatif, acétate ou résinate de manganèse, par exemple. On laisse ensuite reposer et décante le vernis auquel ce traitement a communiqué des propriétés siccatives très accentuées.

Enduit résistant à l'eau et aux agents atmosphériques « De Forenede Malermesteres Farvemoelle » Copenhague. — (Br. danois, n° 504. — 26 septembre 1895. — (Chem. Ztg.).

Objet du brevet. — Préparation d'un enduit solide, élastique, bien adhérent, résistant à l'humidité et aux vapeurs acides, convenable pour protéger des matériaux de toute nature, bois, pierre, ciment, magnésite, marbre, métaux, etc., consistant en une dissolution de résine, d'essence de térébenthine épaissie et d'acide oléïque dans un hydrocarbure, avec addition de diverses autres substances.

Description. — On dissout de la résine de térébenthine (térébenthine de Venise), de l'essence de térébenthine épaissie et de l'acide oléïque brut dans un hydrocarbure comme la benzine, les naphtes, huiles de schistes, ou autres analogues.

Pour augmenter la résistance de cet enduit aux vapeurs acides, on y ajoute des substances absorbantes, comme la terre d'infusoires, le kaolin ; on peut y incorporer des substances minérales colorées ou non, de l'asphalte, du goudron ou tous autres constituants, suivant la distinction, ou des antiseptiques, comme le thymol, la créoline, l'acide salicylique, etc.

On prendra par exemple :

Térébenthine épaisse	50 parties	Acide oléïque	3 à 12 parties
Térébenthine de Venise	2 à 10 —	Benzine	30 — environ
		ou essence de térébenthine.	50 — —

La proportion de l'hydrocarbure diluant est réglée par la consistance qu'on veut donner à la préparation les proportions et la nature des autres substances que l'on veut y incorporer.

Vernis pour métaux polis, H. Crowther à Londres. — (Br. anglais, n° 2196 du 31 janvier 1895.)

On dissout de la résine Dammar dans la benzine ou dans un autre excipient convenable, ligroïne, naphte, benzoline, en employant comme intermédiaire, pour solubiliser la résine, une dissolution de nitrobenzène (essence de mirbane) dans un hydrocarbure. On reprend la résine pulvérisée par le mélange de parties égales de nitrobenzène et de benzine, à chaud. Lorsque la résine est dissoute, on étend peu à peu avec le solvant choisi. Ce vernis donne sur les métaux polis un enduit qui en modifie peu la couleur et qui est préférable aux solutions de laque généralement employées.

Enduit hydrofuge pour le bois, la pierre, les plâtres et autres matériaux, E. Wingaard à Malmoë (Suède). — (Br. suédois, n° 6876. — 25 novembre 1895.)

Cet enduit se compose de :

Essence de térébenthine ozonisée.	20 à 50 parties	Mastic	10 à 20 parties
Caoutchouc	5 à 20 —	dissous dans essence de térébenthine.	5 à 20 —
dissous au préalable dans benzine	10 à 40 —	Chaux	30 à 50 —
Paraffine	5 à 20 —		

La chaux employée est de préférence celle obtenue par calcination des écailles d'huîtres. On peut ajouter à cette préparation toutes couleurs minérales désirées pour nuancer l'enduit.

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé de préparation de vanilline au moyen de l'iso-eugénol et de l'eugénol, Haarmann et Reimer à Holzminden. — (Br. allemand, H. 17029. — 24 février 1896. — 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de la vanilline consistant à oxyder l'iso-eugénol en solution alcaline par un peroxyde ou par d'autres composés capables d'oxygéner en milieu alcalin, en maintenant toujours dans la liqueur un excès d'alcali ou d'hydrate d'une terre alcaline.

2°) Procédé de transformation directe de l'eugénol en vanilline en une seule opération consistant à métamorphoser l'eugénol par un traitement à l'alcali, suivant le brevet D. R. P. n° 57808 en sel alcalin d'isoeugénol et à traiter la lessive brute de ce sel par l'un des oxydants du § 1 en présence d'un excès d'alcali ou de terre alcaline.

Description. — Nous dissolvons 10 parties d'isoeugénol dans 250 à 400 parties de soude caustique à 8 °/₀ NaOH. Dans la liqueur portée à l'ébullition nous introduisons par petites portions une sorte de lait obtenu en délayant environ 80 parties de peroxyde de sodium avec une petite quantité de glace, le tout étant broyé en une bouillie épaisse. Après qu'on a ajouté tout le peroxyde, on fait bouillir encore durant trois quarts d'heure. Lorsque la liqueur a cessé d'écumer, on refroidit, acidule par l'acide sulfurique et extrait au moyen d'éther ou de tout autre solvant convenable. La vanilline brute est purifiée suivant l'un des procédés connus.

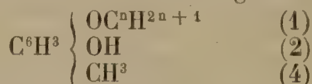
On opère de la même manière avec d'autres oxydants, par exemple en remplaçant le peroxyde de sodium, en tout ou partie, par l'eau oxygénée, l'hydrate de peroxyde de baryum, le bioxyde de manganèse ou de plomb. On peut aussi remplacer en partie l'hydrate alcalin par une une terre alcaline.

Lorsqu'on travaille avec un oxyde insoluble, comme MnO^2, PbO^2, employé en excès, il faut continuer l'ébullition pendant fort longtemps, en suivant les progrès de la transformation par des analyses, et interrompant l'opération lorsque le rendement en vanilline atteint le maximum déterminé par les essais préalables.

On peut d'ailleurs modifier le mode opératoire de l'oxydation au peroxyde de sodium et ajouter par exemple, en une seule fois, à la solution refroidie d'isoeugénol, tout le réactif oxydant. On réchauffe ensuite la liqueur, au moyen d'un serpentin ou par injection directe de vapeur, en réglant la température de manière à éviter un dégagement tumultueux d'oxygène.

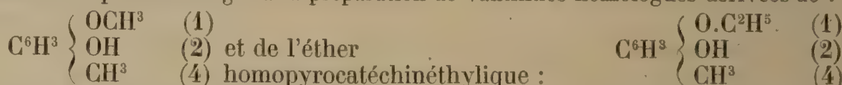
Procédé de préparation d'homologues de la vanilline, Chemische Fabrik von Heyden à Radebeul près Dresde. — (Br. allemand, C. 6129. — 12 mai 1896. — 2 novembre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'homologues de la vanilline par l'action du chloroforme sur les éthers de l'homopyrocatéchine de la formule générale :



$$C^6H^3 \begin{cases} OC^nH^{2n+1} & (1) \\ OH & (2) \\ CH^3 & (4) \end{cases}$$

2°) Application du procédé du § 1 à la préparation de vanillines homologues dérivées de :



$$C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ CH^3 & (4) \end{cases} \text{ et de l'éther homopyrocatéchinéthylique : } C^6H^3 \begin{cases} O.C^2H^5 & (1) \\ OH & (2) \\ CH^3 & (4) \end{cases}$$

Description. — Soit l'application de notre procédé à la vanilline dérivée de l'iso-créosol.

Dans une dissolution, chauffée au bain marie, préparée avec :

Isocréosol	10 kgr.
Soude caustique (440 gr. NaOH par litre)	30 litres.
Eau — —	37 »

On fait arriver peu à peu :

Chloroforme	50 kgr.

La réaction achevée, on laisse refroidir, acidule avec HCl et reprend par l'éther. De la liqueur éthérée, on extrait l'aldéhyde odorant avec une solution de bisulfite de sodium, etc.

En opérant de la même manière avec l'homopyrocatéchine éthylique, on obtient une vanilline homologue de la précédente.

Procédé de préparation de vanilline au moyen de l'éther protocatéchinaldéhyde carbonique, Société chimique des usines du Rhone, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier à Lyon. (Br. allemand, S. 9619. — 14 juillet 1896. — 12 novembre 1896.)

Objet du brevet.— En faisant agir l'éther méthylique de l'acide formique monochloré, seul ou dilué de chloroforme, sur le sel de potassium de l'aldéhyde protocatéchique, on obtient l'éther méthyl carbonique de cet aldéhyde qu'on isole par extraction au moyen d'un solvant convenable, alcool, éther, ligroïne, en cristaux fondant à 98-99° C. Ce dernier est traité à la température ordinaire par le sulfate neutre de méthyle en solution alcoolique et ensuite chauffé en liqueur acide.

Description. — On empâte 1 kgr., 760 de sel monopotassique de l'aldéhyde protocatéchique bien sec et finement moulu avec 5 kilogrammes de chloroforme. Dans la bouillie claire ainsi obtenue, on verse 1 kilogramme de chlorformiate de méthyle. Au bout de quelques instants une vive réaction se déclare qu'il faut modérer en refroidissant. Après 5 à 6 heures de contact, on filtre, lave le résidu avec 4 kilogrammes de chloroforme froid qui laisse insoluble du chlorure de potassium et un peu de sel potassique de l'aldéhyde protocatéchique.

Les liqueurs chloroformiques réunies sont évaporées, et le résidu se prend par le refroidissement en une masse solide qu'on recristallise dans l'alcool. Ce résidu est un mélange de deux corps, dont l'un, très soluble dans l'alcool froid, reste dissous dans la liqueur mère, dont l'autre se sépare par le refroidissement en aiguilles groupées en mamelons.

On sépare les deux corps par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Le composé fondant à 98-99° est transformé en vanilline de la manière suivante :

On en dissout 1 kilogramme dans 15 litres d'alcool et refroidit rapidement la liqueur fortement agitée. On l'obtient ainsi en suspension sous forme de cristaux très menus. On ajoute 91 kilogrammes de potasse alcoolique à 6 °/₀, en évitant que la température s'élève au-delà de 15° C, et 670 grammes de sulfate neutre de méthyle.

La liqueur s'échauffe un peu ; on l'abandonne pendant 6 heures, à la température ordinaire. La mé-

thylation achevée, on acidule à l'acide sulfurique étendu, distille l'alcool et extrait par les moyens connus la vanilline du résidu aqueux.

Procédé de préparation de la vanilline au moyen du chlorure de chromyle, Otto Preu à Vienne. — (Privilège autrichien du 12 juillet 1896 (Chem. Ztg.).

Le procédé a pour objet la transformation de l'eugénol ou de l'isoeugénol par l'action du chlorure de chromyle. Pour protéger le groupe hydroxyle, on l'éthérifie en remplaçant son atome d'hydrogène par un radical : soit un reste d'acide organique, acétique, propionique, butyrique, valérianique, benzoïque, soit un reste d'acide minéral, par l'action du chlorure de sulfuryle, de thionyle, de l'oxychlorure de phosphore sur la solution alcaline de l'eugénol ou de l'isoeugénol ; soit enfin un groupe alcoylique, au moyen de chlorure de benzyle, etc.

Sur l'éther ainsi formé, on fait agir le chlorure de chromyle, au sein d'un diluant convenable. Il se forme un précipité de couleur brun-chocolat qui, décomposé par l'eau, fournit l'éther vanillique correspondant. Ce dernier est saponifié.

Avec l'acétyleugénol ou l'acétylisoeugénol, on opère, par exemple, de la manière suivante.

On dissout 1 partie de l'un de ces composés dans 5 parties de sulfure de carbone ou de chloroforme, traite par 2 molécules de chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 dilué avec 5 parties du même solvant, en évitant que latempérature dépasse 40° C. Après une douzaine d'heures de contact, on filtre, traite le précipité par l'eau et achève la préparation suivant les procédés connus.

Procédé de préparation de vanilline au moyen du chlorure de chromyle, J. L. Novarine à Brooklyn, Etats-Unis d'Amérique. — (Br. américain, n° 565918. — du 29 août 1896 (ibid.)

L'auteur américain, plus avancé que son confrère de la vieille Europe, ne se préoccupe pas le moins du monde de protéger l'oxhydryle. Il fait agir directement sur une solution d'eugénol deux molécules de chlorure de chromyle. La combinaison de dichromyleugénol ainsi obtenue, de couleur brune verdâtre, est en poudre cristalline que l'eau décompose en fournissant de la vanilline. Celle-ci est isolée et purifiée par les moyens connus.

Dans un second brevet (n° 565919 du 29 août 1896) l'auteur décrit la préparation de la vanilline, en partant de l'eugénol ou d'un de ses éthers. Il opère en solution dans l'acide acétique cristallisable.

Préparation de la vanilline, C Bergmann à Hanovre.—(Br.américain, n° 571917 du 24 novembre 1896.

L'aldéhyde para-oxybenzoïque est nitrée (dérivé méta) et le nitrodérivé réduit en méta-amidobenzaldéhyde. L'acide nitreux en solution alcoolique transforme ce dernier en aldéhyde métaméthoxy-paraoxybenzoïque (vanilline).

Procédé de préparation de l'aldéhyde cinnamique, E. F. Bœhringer et fils à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand, B. 19018. — 27 avril 1896. — 26 octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'aldéhyde cinnamique par condensation des aldéhydes benzoïque et acétique sous l'influence d'une lessive alcaline concentrée, avec ou sans intermédiaire d'un solvant, à des températures inférieures à 10° C.

Description. — Dans une dissolution refroidi à 10° C de :

Aldéhyde benzoïque	5 parties
Aldéhyde acétique	5 —
Alcool fin, concentré	10 —

on fait couler, dans l'espace de 5 à 10 minutes, en agitant vigoureusement :

Lessive de soude caustique a 25-30 °/₀ NaOH	10 parties

La lessive a été de son côté refroidie à 10° environ.

Au lieu de soude caustique, on peut employer des proportions équivalentes de soude carbonatée, de potasse, de phosphate basique ou d'acétate de sodium.

Après un court espace de temps, la liqueur est devenue parfaitement limpide ; on abandonne pendant une vingtaine de minutes dans le mélange réfrigérant puis étend d'eau.

L'huile qui se sépare est extraite par l'éther. Après évaporation du solvant, on distille le résidu dans le vide. Sous la pression de 11 millimètres, il passe entre 120 et 125° de l'aldéhyde cinnamique pure, de couleur jaune d'or. L'hydrazone dérivée de l'aldéhyde synthétique fond à 168° C.

Procédé de préparation d'un oxycamphre « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius et Bruning à Hoechst s/M. — (Br. allemand, M. 13118. — 10 août 1896. — 3 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un oxycamphre consistant à réduire la camphoquinone en solution neutre, acide ou alcaline.

Description. — 1°) *Réduction en liqueur acide.*

On dissout la camphoquinone dans l'acide acétique cristallisable, ajoute un peu d'eau et traite par la poudre de zinc jusqu'à décoloration. Pour isoler le produit de la réaction, on rend la solution faiblement alcaline et reprend par l'éther. Ce solvant abandonne à la distillation l'oxycamphre sous forme d'une masse blanche.

On peut aussi réduire, par le même agent, la solution alcoolique de la quinone additionnée d'acide, ou encore la solution alcaline.

2°) *Réduction en liqueur neutre.* S'obtient en solution éthérée par l'amalgame d'aluminium.

2°) *Réduction en solution alcaline.* On dissout la camphoquinone dans l'alcool, ajoute de la soude caustique et de l'amalgame d'aluminium jusqu'à parfaite décoloration et isole le produit comme dans l'exemple 1.

Produit de condensation de la vanilline et de la p.-phénétidine, Dr Carl Goldschmidt à Francfort. — (Br. allemand, G. n° 10589. — 23 mai 1896. — 29 octobre 1896).

Objet du brevet. — Voir le titre.

Description. — Le produit de condensation de la vanilline et de la p.-phénétidine s'obtient en chauffant les deux constituants à 140°. On emploie les proportions moléculaires, soit :

Vanilline	15 kgr.,2
P.-phénétidine	13 kgr.,7

Le produit, liquide à chaud, est versé dans de l'acide chlorhydrique étendu. La vanilline p.-phénétidine qui se sépare en poudre jaune est purifiée par des cristallisations dans l'eau chaude. Ce composé cristallise avec trois molécules d'eau ; il est insoluble dans l'éther et sensiblement soluble dans l'eau, même à froid.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Corps incandescent à base d'oxydes de thorium ou de zirconium contenant de l'oxyde de vanadium, R. Langhaus à Berlin. — (Br. allemand, L. n° 10506. — 26 juin 1896. — 7 décembre 1896).

Objet du brevet. — Voir le titre.

Description. — On peut former le corps incandescent, soit à la manière d'Auer en trempant un tricot de fibre végétale, éventuellement nitrée, dans une solution de nitrate de thorium ou de zirconium à laquelle on a ajouté un sel de vanadium ; soit en composant une pâte à base d'oxydes de thorium ou zirconium et de pentoxyde de vanadium ou d'un sel de cette terre ; on forme avec cette pâte le corps incandescent.

Suivant les proportions des sels constituants, la lumière émise varie de ton. Elle est très blanche avec 99 % de zircone et 1 % de vanadine.

Procédé d'épuration du pétrole et application des produits à divers usages, C. Weigang et « Petroleum Products Syndicate Limited » Londres. — (Br. anglais, n° 23995. — du 10 décembre 1894).

On obtient un pétrole absolument dépourvu d'odeur en dissolvant à chaud dans l'huile de pétrole une certaine quantité de résine. Dans cette dissolution on verse une lessive de soude, de l'ammoniaque ou une solution de borax en quantité suffisante pour former un résinate alcalin avec la résine dissoute. On décante et au besoin distille par entraînement à la vapeur d'eau.

Le pétrole ainsi purifié peut être employé à la préparation de savons, de vernis, de compositions lubrifiantes, etc.

Appareil pour sécher la tourbe et autres combustibles humides, G. Hangerud à Skien (Norvège). — (Br. norvégien, n° 4471. — du 13 juin 1895 (Chem. Ztg.).

L'appareil se compose d'une série de plateaux sécheurs, de forme circulaire disposés les uns au-dessus des autres et communiquant entre eux par un axe creux, par où la masse chargée sur le plateau le plus élevé passe à l'étage inférieur. Ces plateaux sont creux et chauffés à la vapeur.

Charbon de tourbe, W. Schivening à Stamsund (Norvège). — (Br. norvégien 4630. — du 11 octobre 1895 (ibid.).

La tourbe est formée en briquettes d'assez grandes dimensions qu'on laisse sécher à l'air. On carbonise ces briquettes en les comprimant au 1/5 environ de leur épaisseur entre deux plaques ou cylindres chauffés au rouge.

POUDRES ET EXPLOSIFS

Nouveaux composés explosifs, H. H. Lake à Londres. — (Br. anglais, n° 23007 du 27 novembre 1894.)

Ces explosifs se composent de dérivés nitrés d'hydrocarbures aromatiques en mélange avec des sels minéraux oxygénés comburants.

Voici trois formules indiquées par l'auteur, dont les deux premières très brisantes, la troisième donnant une poudre de mine :

1) nitronaphtaline	8	parties
nitrate de sodium	76	—
nitrophénol	16	—
2) nitronaphtaline	8	—
nitrate de sodium	58	—
nitrophénol	34	—
3) résine	4	parties
charbon de bois	4	—
soufre	8	—
nitrate de sodium	74	—
nitrophénol	10	—

Procédé de granulation spécial de la poudre sans fumée, Max von Fœrster à Berlin. — (Br. américain, n° 559638 du 5 mai 1896. (Chem. Ztg.)

La pâte épaisse de nitrocellulose incomplètement nitrée, gonflée dans un solvant convenable, est laminée en feuilles minces On découpe celles-ci en fragments de surface convenable suivant l'emploi, et soumet le produit à la dessication rapide par l'action combinée de la chaleur et du vide. On obtient ainsi des paillettes à surface gondolée et rugueuse dans lesquelles l'inflammation se propage suivant un mode tout différent de celui qui s'observe avec la même composition soumise à une dessication lente.

Nouvel explosif détonant sans fumée, S. H. Hawkins et H. Hawkins pour la société « Donnithorne Gun Patents and Ammunition C° Limited à Londres. — (Br. anglais, n° 6271 du 26 mars 1894.

Mélange à base de sucre et de chlorate de potasse. On prend :

chlorate de potasse	32	parties
sucre	16	—
farine de bois ou noir de fumée	1 à 2	parties
bichromate de potassium	1 » 4	—

En augmentant la dose de chlorate de potasse, on exalte les propriétés brisantes de cette poudre.

Poudre sans fumée, F. A. Halsey à San Rafael (Californie). — (Br. américain, 568902 du 6 octobre 1896.

Explosif à base de picrate d'ammoniaque auquel on associe du nitrate de strontium, du bichromate et du permanganate de potassium.

Nouvel explosif, S. R. Divine à New-York. — (Br. anglais, n° 11424 du 11 juin 1895.

En ajoutant du nitrate de plomb à certains dérivés nitrés aromatiques, qui par eux-mêmes ne sont pas des explosifs, comme le dinitrobenzène, le dinitrotoluène, les nitronaphtalines, etc., on obtient des composés explosifs susceptibles d'applications pratiques.

Procédé de préparation de celluloses nitrées et d'explosifs ou de poudres à tirer en dérivant, E. Ungania à Bologne (Italie). — (Br. anglais, n° 12325 du 25 juin 1895.

Le coton, avant d'être nitré, est soumis à des traitements préalables qui permettent d'en dériver une nitrocellulose beaucoup plus homogène que par nitration directe. Après l'avoir dégraissé au moyen de sulfure de carbone, de benzine, ou d'un autre solvant analogue, ou encore par des lavages au savon et aux alcalis, on le traite par un agent d'hydrolyse, notamment par l'acide chlorhydrique étendu qui le transforme en hydrocellulose.

Celle-ci est soigneusement lavée, puis séchée et nitrée.

On obtient des poudres ou explosifs, répondant à tous les besoins de l'industrie ou de la guerre, en associant à cette nitrocellulose les composés de l'un des trois groupes suivants :

a) paraffine, nitromannite et noir d'aniline.

b) ferrocyanure de potassium.

c) chlorate de potasse, nitrate de baryte, paraffine et ferrocyanure.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Procédé pour rendre le cuir imperméable à l'eau, baron Adolf von Mansberg à Bodenwerder sur le Weser. — (Br. allemand, M. n° 12592. — 21 janvier 1896. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour imperméabiliser les cuirs consistant à les traiter par de la cire d'abeille dissoute dans la benzine avec une petite quantité de blanc de baleine.

Description. — On dissout à saturation dans de la benzine froide de la cire d'abeille. On chauffe ensuite cette solution au bain-marie, et y ajoute pour 10 parties de cire dissoute, environ 1 partie de blanc de baleine fondu.

Le produit se prend par le refroidissement en une sorte de pommade qu'on peut conserver en boîtes de fer blanc pour l'usage. On l'emploie en le chauffant à fusion, et étendant sur le cuir également chauffé.

Procédé pour tanner les peaux et pelleteries par l'emploi simultané des acides chromique et lactique, C. H. Boehringer et fils à Nieder Ingelheim s/ Rhin. — (Br. allemand B 19267. — 22 juin 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage par l'emploi combiné de l'acide ou des sels chromiques, et de l'acide ou des sels lactiques.

Description. — Les peaux épilées et gonflées sont plongées dans un bain contenant par litre d'eau :

Acide lactique à 73 °/₀.	4 grammes
Dichromate de potassium.	2 gr. 6
Acide sulfurique concentré	0 gr. 9

On baigne les peaux pendant 3 jours dans ce bain chauffé à 30°C environ. Suivant l'épaisseur des peaux, on passe encore pendant 5 à 8 jours dans un ou deux bains successifs, montés de la même manière, mais deux et quatre fois plus concentrés.

Les progrès du tannage se reconnaissent facilement à l'inspection de la peau qui doit prendre, dans toute son épaisseur, une nuance verdâtre. Lorsque ce point est atteint, on lave, sèche, corroie et apprête suivant les procédés ordinaires.

Lorsqu'on a affaire à des peaux particulièrement épaisses, il est avantageux de les mettre à gonfler, avant de les passer en bain chromique, dans un bain monté en acide lactique, et de terminer le tannage en liqueur chromique quatre fois plus concentrée que ne l'indique la formule ci-dessus avec addition d'un excès de 2 ou 4 grammes par litre d'acide lactique.

Perfectionnement au tannage des peaux, P. Klason et D. F. Kempe à Stockolm. — (Br. suédois, n° 67768 du 23 février 1895. (Chem. Ztg.)

Le procédé consiste à traiter les peaux épilées, gonflées, et préparées comme à l'habitude pour le tannage avec extraits, par des solutions contenant à côté de la substance tannante, environ 2 °/₀ d'un hypochlorite ou d'un autre oxydant analogue.

Cette méthode abrège la durée du tannage à peu près autant que les meilleurs procédés électriques.

Procédé de traitement des peaux, S. L. Evans à Sittingbourne. (Kent) Angleterre. — Br. anglais, n° 5924. — 21 mars 1895. (ibid.)

Après déchaulage et travail de rivière, on plonge les peaux pendant un certain temps dans une solution de borax ou d'acide borique, pour tuer les bactéries et empêcher la putréfaction.

Perfectionnement au tannage des peaux, Th. H. L. Bake et H. A. Leverett à Londres. — (Privilège russe du 30 décembre 1895, (ibid.)

Les peaux sont plongées dans la liqueur tannique, soit en fosses, soit dans des réservoirs de forme appropriée. On envoie périodiquement dans ces appareils un courant d'hydrogène contenant de l'hydrogène arsénié. On obtient celui-ci en faisant agir l'acide sulfurique du commerce sur du fer ou du zinc ; la proportion d'arsenic que contient l'hydrogène dégagé est suffisante dans tous les cas.

La durée d'une insufflation d'hydrogène dans la cuve tannante varie de une à plusieurs minutes, et peut être répétée toutes les heures ou toutes les 2-4 heures, suivant la nature et l'épaisseur des peaux. Une action trop prolongée ou trop souvent répétée de l'hydrogène arsénié serait nuisible, et risquerait de durcir les peaux.

Ce procédé donne des cuirs ayant toutes les apparences de ceux apprêtés par l'ancien procédé ; il économise beaucoup de temps et de matière tannante.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

SUCRE

Nouveau procédé d'épuration des jus sucrés applicable en sucrerie et raffinerie, par Otto rep. par Bert. — (Br. 256734. — 28 mars 1896. — 7 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Epuration des jus sucrés au moyen de l'ozone, et appareil destiné à cette opération.

Procédé d'épuration et de clarification des jus sucrés, par Bourdon et Fradin, rep. par Carney. — (Br. 257189. — 12 juin 1896. — 26 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'ozone.

Description. — Ozoniser les liquides sucrés, à l'état neutre ou acide, puis traiter par le noir animal bien débarrassé de matières organiques, avant de les rendre alcalins pour les opérations ultérieures de la sucrerie et de la raffinerie.

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé pour conserver les substances organiques de toutes sortes, telles que produits alimentaires, liquides, etc., par Franz, Fritsche et Cie, rep. par Brandon. — (Br. 255377. — 7 avril 1896. — 18 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'animal fraîchement abattu, ou les divers produits à conserver, par du chinazol.

Description. — On frotte la surface de l'animal avec une poudre composée de :

Chinazol.	2 parties
Kieselguhr	50 parties

réduits en poudre très fine. Il suffit de 1 gramme de cette poudre, soit 0,04 de chinazol. On peut employer aussi une solution de chinazol en lavage ou en injections. Les œufs, la colle, les graines oléagineuses, etc., se conservent dans des solutions à 1/10 000 et 1/100 000 de chinazol.

Croquettes Bourbonnaises, par Gacon, au Donjon (Allier). — (Br. 255421. — 13 avril 1896. — 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un biscuit dit Croquettes-Bourbonnaises au moyen de sucre, d'amidon, de vanille et de blancs d'œufs.

Description. — On prend :

Sucre.	375	Vanille.	30 (?)
Amidon pulvérisé	125	Blancs d'œufs	n° 6

On dresse la pâte, on recouvre d'amandes hâchées et on cuit à un feu très doux.

Perfectionnements dans la fabrication des succédanés du café, par Kathreiner's Malz-Kaffee Fabriken, rep. par Bert. — (Br. 255440. — 10 avril 1896. — 20 juillet 18961)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de soumettre préalablement les grains d'orge et de froment à l'action d'un courant électrique avant de les soumettre au grillage pour que la proportion d'azote existant dans le café de grains soit supérieure à 50 %.

Description. — On fait tremper l'orge et le froment dans des solutions faibles de substances conductrices telles que le sulfate de sodium, à une température de 20° à 70° C. Dès que le grain est complètement imprégné, on place le récipient dans le circuit d'un courant dont la tension est de 5 à 10 volts. Le récipient est fait de telle sorte qu'il puisse tourner sur un axe et que cet axe puisse servir d'électrode. Le grain traité est lavé, puis soumis au grillage.

Procédé pour la conservation des œufs, par Hubert négociant à Landau (Allemagne), rep. par Bert. — (Br. 255627. — 17 avril 1896. — 28 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à battre les blancs séparés des jaunes que l'on mélange à un peu de farine, à sécher le tout après mélange, et à réduire en poudre.

Description. — On bat les blancs jusqu'à ce qu'ils forment un liquide sirupeux, puis on met les jaunes avec de la farine dans une proportion telle que 10 œufs complets (poids 500 grammes environ), soient mélangés à 5 grammes de farine, enfin on mêle le tout et l'on sèche le mélange à une température de 30°-40° sur des plaques de verre.

Procédé de conservation dans leur état de fraîcheur naturelle et dans des récipients non fermés hermétiquement, et au besoin dans des vases ouverts, des viandes de toutes sortes pendant plusieurs mois, quelles que soient la température et la saison, au moyen d'éléments tirés de la viande, par Parisot. — (Br. 255591. — 18 avril 1896. — 25 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en une dissolution de viande obtenue par l'action d'un alcali, puis précipitation par l'acide tartrique, et chauffage à une température modérée, et enfin addition de sel, de sucre et filtration.

Description. — La viande est soumise à l'action d'un alcali, puis la dissolution obtenue est précipitée par l'acide tartrique. On recueille le précipité, on le chauffe à 35° jusqu'à commencement de fermentation. A ce moment on arrête, et on ajoute du sel jusqu'à ce qu'il ne puisse plus s'en dissoudre et du sucre en quantité variable, puis on filtre sur un linge serré. Ce produit s'appelle « *Carnatine* ».

Perfectionnement apporté à la fabrication des produits de lait condensé, par MAC LAREN et FLEMMING à Glasgow (Ecosse), rep. par MATRAY. — (Br. 256484. — 20 mai 1896. — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de produits de lait condensés avec du lait écrémé et condensé, et une huile végétale ou animale émulsionnant avec de l'eau de chaux ou tout autre agent d'émulsion et de la farine.

Description. — On prend :

Lait écrémé.	40 gallons
Sucre	28 livres.

On condense en chauffant à 100-150° Fahrenheit dans le vide, jusqu'à réduction au 1/4 ou au 1/5 du volume, soit 100 livres environ.

On ajoute

Huile	12 livres	Fleur de farine.	4 livres
Sucre	12 »	Eau de chaux	8 »

comme agents d'émulsion.

Procédé de conservation de la viande, par PEUTA, rep. par DANZER. — (Br. 257401. — 20 juin 1896. 5 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation de la viande par l'électricité.

Description. — Submerger la viande dans une saumure à 30 % de chlorure de sodium, et faire passer un courant électrique. Au bout de 48 heures, on retire la viande, puis on la sèche dans un courant d'air à 60°. On peut ajouter 1/2 % de sulfate de magnésium ou de salpètre ; enfin, les électrodes doivent être en platine.

Perfectionnement dans l'art de traiter le lait, par WALKER et WATERHOUSE, rep. par BERT. — Br. 257594. — 26 juin 1896. — 15 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer le lait en deux parties, l'une contenant toute la graisse, et une autre sans graisse, de manière à obtenir un pourcentage définitif et connu des constituants du lait, enfin une troisième partie contenant un pourcentage connu de sucre de lait et d'eau, et ensuite à reconstituer le lait suivant les prescriptions données.

Procédé de conservation des substances organiques et plus spécialement des matières alimentaires, par BACHELERIE, rep. par DELAZE. — (Br. 257604. — 26 juin 1896. — 15 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation des matières organiques et surtout alimentaires par l'action de l'acide carbonique, du froid et du vide.

Description. — On soumet la matière, la substance, à l'action de l'acide carbonique sous pression, puis à celle du froid. Enfin on la renferme dans des récipients étanches, dans lesquels on a fait le vide. La pression d'acide carbonique ne doit pas dépasser une atmosphère et demie, et le temps de l'action est variable avec la nature de la substance.

Procédé de conservation du lait sans nuire à ses propriétés, par KAUFFMANN, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 257722. — 30 juin 1896. — 20 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à conserver le lait en le soumettant d'abord à l'action de la chaleur, puis en le maintenant sous pression d'acide carbonique.

Description. — On chauffe le lait à 70° pendant 5 minutes, puis on le chasse avec de l'acide carbonique à travers un serpentin réfrigérant dans une barrique ou on le maintient sous une pression de deux atmosphères et demi. On le sert comme de la bière. On peut aussi conserver le lait en boîtes, en soumettant la boîte hermétiquement fermée à une température de 70° pendant cinq minutes, puis à refroidir brusquement et à comprimer le fond et le couvercle de la boîte sous une pression de deux atmosphères et demi.

Conservation à l'état frais des fruits, légumes, œufs, etc., et de certains produits manufacturés par les procédés galvanoplastiques et électro-chimiques, par LATAPIE et CAZAVAN, rep. par Weil. — (Br. 257798. — 9 juillet 1896. — 22 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un dépôt métallique sur les matières à conserver, au moyen de l'électricité.

Description. — On rend d'abord les matières alimentaires conductrices de l'électricité en les recouvrant d'un enduit de collodion, de gomme laque, convenablement saupoudré de plombagine etc., puis on métallise ou mieux étame par les procédés galvanoplastiques. (Comment cuira-t-on ces aliments ?)

Procédé de fabrication de matières albumineuses au moyen de mélanges et de produits animaux et végétaux, par FINKLER — (Br. 254765. — 14 mars 1896. — 25 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'albumine stable au moyen de matières albuminoïdes qui renferment de l'hémoglobine, des dérivés des graisses, des corps à odeur et goût désagréables, des bactéries et d'autres produits, ou certains de ces composants, caractérisé par la transformation en produits solubles, ou par la destruction complète des corps en partie désagréables et en partie malsains qui se trouvent avec l'albumine, transformation ou destruction réalisée particulièrement par le chauffage à l'ébullition avec du peroxyde d'hydrogène, soit décomposition, gonflement ou dissolution de l'albumine, les produits solubles de la décomposition étant ensuite éliminés par lavage.

Description. — Pour extraire les matières albuminoïdes du sang, on prend 100 centimètres cubes de sang, on ajoute 100 centimètrss cubes d'eau, jusqu'à ce que le sang soit devenu transparent en plaques minces, et que sa couleur soit laquée. On ajoute alors 1 à 5 grammes de sel commun *a*). On mêle 20 à 100 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène à 10 % et on fait bouillir *b*), ou bien on coagule par la chaleur. Les matières albuminoïdes tombent au fond, on lave la poudre avec de l'eau, puis, on soumet à l'action du peroxyde d'hydrogène en quantité égale et l'on fait bouillir. On presse et sèche le résidu solide. Pour

traiter la poudre de viande, on la fait bouillir avec cinq fois son volume d'eau, et si cela est utile, avec 0,10 à 1 $^0/_0$ d'acide chlorhydrique. On presse le résidu, on ajoute de nouveau 5 volumes d'eau, et pour une partie de poudre de viande, on ajoute une partie de peroxyde d'hydrogène à 10 $^0/_0$. On soumet le tout à l'ébullition pendant une demi heure, puis on lave avec de l'alcool et de l'éther pour enlever la matière grasse qui rende le produit adorant.

Procédé de préparation de lait prêt à boire pour l'alimentation des enfants, par Dr Bachaus à Gœttingue (Allemagne), rep. par Thirion. — (Br. 258142. — 17 juillet 1896. — 5 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à écrémer le lait par turbinage, puis à alcaliniser et à traiter par la trypsine, et enfin à ajouter les autres éléments du lait, tels que graisse et sucre de lait.

Description. — On turbine le lait pour l'écrémer, puis on y ajoute 0,20 à 0,50 centigrammes de carbonate sodique, ou une quantité équivalente d'un autre alcali. On additionne alors de trypsine en quantité suffisante pour que, au bout d'une demi-heure, la teneur en albumine soluble du lait ait à peu près doublé. On ajoute en même temps que l'alcali et la trypsine une quantité suffisante de présure pour précipiter les matières albuminoïdes non solubles après une demi-heure ; puis on chauffe à 70-80°C., pour rendre la trypsine inactive et, après avoir éliminé les matières albuminoïdes non dissoutes, on réalise la teneur voulue en graisse et caséine par addition de crème, et on ajoute du sucre de lait.

Système de conservation de la viande dit intra-artériel, par Dr Villar à Buenos-Ayres (Plata), rep. par Matray. — (Br. 255295. — 3 avril 1896. — 15 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à injecter dans le système vasculaire des animaux abattus une solution de chlorure de sodium.

Description. — On abat l'animal par un coup de stylet ou autre instrument aigu sur la nuque ; puis on tranche une carotide au-dessous d'une ligature. On laisse le sang s'écouler, puis on injecte d'une solution de chlorure de sodium à 18 kilogrammes de chlorure pour 400 litres d'eau. On peut faire l'injection avec une solution à 12 à 4 $^0/_0$, suivant le temps de conservation ; enfin on extrait les organes abdominaux, intestins, estomac et vésicule biliaire,

ENGRAIS ET AMENDEMENTS

Fabrication d'un engrais liquide complet à l'état de liquide concentré, par Tamène, rentier à Niveller. — (Br. 255966. — 30 avril 1896. — 10 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un engrais complet et liquide, constitué par un mélange de vinasses de distillerie, de nitrate de soude et d'une solution de phosphate.

Description. — On mélange ensemble :

Vinasse de distillerie à 28° B. contenant. . .	Azote soluble	3 $^0/_0$
	Potasse	8 —
	Matières organiques. . .	40 —
	Eau	60 —
Nitrate de soude.	. . . .	10 kil.
Solution de phosphate à 20 $^0/_0$ P^2O^5	. . . .	35 litres

Fabrication d'un nouvel engrais provenant de matières de vidanges dénommé « Sulfo-phosphate ammoniaco-magnésien potassique, par Bilange, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 257975. — 10 juillet 1896. — 28 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un nouvel engrais au moyen de matières de vidanges qu'on traite par l'acide sulfurique et additionne de phosphate tricalcique.

Description. — On soumet les vidanges à la saturation par l'acide sulfurique ; les gaz qui se dégagent sont brûlés dans des foyers. On sépare les dépôts organiques, et fait cristalliser les sulfates. Pour cela, on évapore dans le vide, soit avec des appareils Rillieux, soit avec l'appareil de Bélange, on amène à une densité de 27° B. On ajoute alors de 3 à 6 $^0/_0$ d'acide sulfurique à 52° B. par mètre cube de vidange initiale suivant les richesses des matières prises en charge. On ajoute alors un poids proportionnel de phosphate tribasique de chaux.

Le produit est bien mélangé, broyé et peut être employé comme engrais.

CORPS GRAS. — BOUGIES. — SAVONS. — PARFUMERIE

Procédé pour la rectification et la conservation à leur état primitif des liquides végétaux alimentaires avariés par putréfaction, fermentation anormale, rancidité ou autres, par Desruelles, rep. par Chassevent. — (Br. 255830. — 24 avril 1896. — 3 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre notamment les huiles avec le principe vital qui les a produits, ferment d'olive pour l'huile d'olive, ferment de coton pour l'huile de coton.

Desrciption. — Les fruits ou parties de plantes sont, avant d'être mélangés avec le corps à rectifier, abandonnés à l'air et à l'humidité jusqu'à ce qu'il se dégage une odeur intense et jusqu'à production de mucus, puis on y ajoute le produit que l'on désire rectifier.

Ensemble des moyens et procédés pour la production de la parfumerie, par Dorier, rep. par Casalonga. — (Br. 256133. — 6 mai 1896. — 13 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation d'extraits concentrés que l'on additionne d'alcool pour faire un parfum.

Description. — Ces extraits s'obtiennent par les procédés ordinaires de préparation des alcoolats ; ces alcoolats sont ensuite additionnés d'huiles volatiles, et, après macération de quelques jours, on ramène à 50°C et on additionne d'une faible quantité d'acétate d'ammoniaque.

Procédé de traitement des huiles et des corps gras susceptibles de se modifier par oxydation, par Bishop, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 256221. — 9 mai 1896. — 17 août 1896.)

Objet du brevet. — Préparation de corps gras siccatifs consistant à mélanger le corps gras cru addi-

tionné d'un siccatif, principalement de résinate de manganèse, avec un corps inerte poreux tel que la sciure de bois, etc., puis à exposer à l'air à une température variable, suivant le degré que l'on veut obtenir, enfin à extraire le corps au moyen d'un dissolvant.

Description. — Exemple : On prend :

Huile de lin	1000 kilog.
Résinate de manganèse	10 kilog.
Terre à foulon	2000 kilog.

On expose à l'air en couche mince, on renouvelle l'air au bout de 15 à 20 heures, la température étant de 15 à 20°C. On enlève par le sulfure de carbone le corps gras.

Si l'on emploie l'huile de sésame, on prend :

Huile de sésame	1000 kilog.
Résinate de manganèse	10 à 20 kilog.
Sciure sèche	800 à 1000 kilog.

On expose à l'air à 15 ou 20° pendant 3 à 5 jours.

Procédé de séparation des corps gras des matières animales liquides, par Vve Diettrich à Berlin, rep. par Chassevent. — (Br. 256374. — 13 mai 1896. — 24 août 1896.)

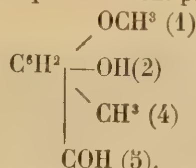
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la matière à purifier par de l'acide osmique, puis à abandonner au repos, à filtrer, additionner d'eau et filtrer une seconde fois sous pression.

Description. — On ajoute au corps à traiter de l'acide osmique et on laisse en repos. Au bout de trois à quatre heures, le liquide devient brun foncé, puis presque noir après cinq heures. On filtre sur de l'ouate saturée d'alcool absolu, on rejette les premières gouttes chargées d'oléine, et on ajoute une demi-partie d'eau distillée ; on filtre enfin dans une bougie d'aluminium sous 15 atmosphères de pression.

Nouvelle substance odorante et procédé pour l'obtenir, par Chemische Fabrik von Heyden Gesellschaft. — (Br. 256579. — 22 mai 1896. — 1er septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une nouvelle matière odorante par l'action du chloroforme en solution alcaline sur l'homogaiacol.

Description. — On dissout 10 kilogrammes de créosol dans 30 litres de lessive de soude contenant 430 grammes de soude par litre et 37 litres d'eau. Dans cette solution chauffée au bain-marie on verse 50 kilogrammes de chloroforme. Lorsque la réaction est terminée on opère la séparation du produit par la méthode ordinaire. Le nouveau produit a probablement pour formule



Ce corps cristallise de sa solution alcoolique en écailles incolores ou de teinte jaune et fusibles à 165°C.

Procédé de production de l'acide triméthylméthane diméthylbenzolsulfonique, par Schmid à Bruxelles, rep par Marillier et Robelet. — (Br. 257127. — 10 juin 1896. — 25 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide triméthylméthane diméthylbenzolsulfonique par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de diméthybenzine, de triméthylméthane, d'éthylbenzine, de diméthyléthylméthane et d'essence de térébenthine. On nitre le produit que l'on a mélangé avec de l'acide anthraquinone sulfonique.

Description. — 1° *Exemple* : *a*). Verser dans un ballon de 3 litres, 1050 grammes d'acide sulfurique impur, et 466 d'acide sulfurique chimiquement pur à 66°. *b*) Verser dans un autre ballon de 500 grammes, 90 grammes de diméthylbenzine, 130 de triméthylméthane, 20 d'éthylbenzine, 10 de diméthyléthylméthane, et 70 d'essence de térébenthine. Mélanger au liquide du ballon (*a*) bien refroidi dans de la glace entre 8-10°C. Le mélange se fait en ajoutant peu à peu environ 10 grammes du contenu du ballon (*b*) ; puis on laisse reposer vingt-quatre heures quand tout est mélangé. On introduit ensuite dans un ballon de 9 litres contenant 7250 gr. d'eau à 11° environ et on laisse reposer douze heures. La liqueur surnageante est décantée avec une pipette et versée dans un bassin contenant 29,5 litres de solution de gros sel à 25° B. et une solution de 2 kilogrammes de sel mou d'Hallein. On mélange en agitant pendant 40 minutes et on laisse reposer quarante-huit heures. Après ce temps, on obtient des aiguilles que l'on sépare, exprime et sèche.

2° *Exemple* : *a*) 1050 acide sulfurique impur, 490 acide sulfurique pur à 66° B. *b*) 90 grammes de diméthylbenzène, 120 de triméthylméthane, 18 d'éthylbenzène, 10 de tétraméthylméthane. 70 d'essence de térébenthine. *c*) Anthraquinone 80, acide sulfurique fumant 170, on chauffe à 250°. — On mélange 80 grammes d'acide triméthylméthane diméthylbenzolsulfonique, avec 50 grammes d'anthraquinone sulfo, on ajoute 1800 grammes d'eau, on fait recristalliser. On obtient un corps en aiguilles jaunes. Ces cristaux sont nitrés avec le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant à parties égales.

Procédé de fabrication du musc artificiel et de carbures nitro-hydrogénés $C^{11}H^{16}$, par Baux, rep. par Armengaud jeune. — Cert. d'add. au brevet du 14 janvier 1894. — (Br. 195360. — 18 juin 1896. — 5 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Production de dérivés de substitution nitrés des aldéhydes du butyltoluène, du butylxylène et de l'éther butylmétacrésylique et autres carbures et éthers phénoliques. La nitration s'effectue à froid avec de l'acide nitrique à 99-100 % d'acide monohydraté.

Description. — *Exemple* : L'aldéhyde butylxylique (diméthylbutylbenzaldéhyde) fusible à 60°, bouillant

à 265°, est introduite à froid dans dix fois son poids d'acide nitrique à 99-100 %. On laisse quelques heures en contact, puis on sépare par la méthode ordinaire.

Procédé perfectionné servant à séparer les huiles de leurs dissolvants volatils, par METZER à Cleveland, Ohio (États-Unis), rep. par BECKER. — (Br. 257884. — 7 juillet 1896. — 26 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'huile de lin au moyen du naphte et à enlever le naphte au moyen de l'eau.

Description. — On chauffe le mélange d'huile et de naphte à une température suffisante pour volatiliser le naphte, puis on injecte de l'eau chauffée à peu près à la température du mélange, on agite et enlève les vapeurs au fur et à mesure de leur formation.

Procédé de fabrication de musc artificiel et de carbures nitro-hydrogénés du groupe $C^{11}H^{16}$, par SOCIÉTÉ DE LAIRE. — Cert. d'add. du 24 octobre 1894 — 12 février 1895 au brevet du 14 janvier 1894. — (Br. 195960.)

Objet du brevet. — Préparation du butylhydrindène, soit par action du chlorure de butyle sur le carbure en présence du chlorure d'aluminium, soit par l'action de l'alcool butylique en présence de l'acide sulfurique, ainsi que la préparation des dérivés propylique et amylique correspondants et transformation en dérivés nitrés.

Description. — Le butylhydrindène se produit avec 30 parties d'hydrindène, 7 de chlorure d'aluminium et 10 de chlorure de butylbutane. Après cessation de dégagement d'acide chlorhydrique on ajoute de l'eau et l'on distille à la vapeur. On purifie par distillation fractionnée. Point d'ébullition, 237°-240°C.

On prépare le dérivé dinitré en ajoutant 10 parties de butylhydrindène à un mélange de 40 parties d'acide nitrique à 87 %, et 80 parties d'acide sulfurique à 15 % d'anhydride. Point de fusion 121°C. Le dérivé trinitré s'obtient avec 10 parties d'hydrocarbure que l'on ajoute au mélange nitrosulfurique contenant 10 parties d'acide sulfurique à 15 % d'anhydride et 40 d'acide sulfurique à 60 % d'anhydride, ou bien 80 parties d'acide sulfurique à 31 ou 40 % d'anhydride. Faire digérer à 50-60°. Après quelques heures, verser dans l'eau. Aiguilles fusibles à 139-140°.

Préparation de dérivés nitrés de carbures en partant des dérivés halogénés. — Cert. d'add. au brevet du 14 janvier 1895. — (19 août 1895. — 16 décembre 1895.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés nitrés de carbures soit en partant de dérivés halogénés, soit en prenant un dérivé nitré que l'on transforme en dérivé amidé, dans lequel on remplace le groupe amidé par un halogène.

Description. — 1° 1 kilogramme de brome est ajouté peu à peu à 1 kilogramme de butylxylène contenant un peu d'iode. Il se forme une masse rougeâtre, on verse dans l'eau, on lave avec SO^2 dilué, puis avec de l'eau, puis on fait cristalliser dans l'alcool. Le bromobutylxylène obtenu fond à 45°C. On l'introduit dans 10 parties de mélange sulfonitrique ou bien dans de l'acide nitrique fumant à 98-100 %, on sépare au bout de quelques heures de contact la matière odorante qui est un corps cristallisé en aiguilles fusibles à 73° et avec lequel on peut préparer le dérivé dinitré.

2° On prend 1 kg. de trinitrobutylxylène, on le dissout dans 10 kg. d'alcool, on ajoute une fois et demie à deux fois son poids de sulfure d'ammonium. On chauffe à l'ébullition en cohobant jusqu'à ce que la liqueur soit jaune clair, puis on sépare la dinitrobutylxylidine fusible à 170°. On la diazote et l'on remplace le groupe amido par le brome. On a le dérivé bromonitré du butylxylène.

Procédé de fabrication du musc artificiel, par SCHWARTZ, rep. par BLÉTRY. — (Br. 253318. — 20 janvier 1896. — 30 avril 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du musc au moyen de la glycérine et du xylène.

Description. — Procédé consistant à traiter un mélange équimoléculaire de glycérine et d'un hydrocarbure, tel que le xylène, par cinq fois son poids d'acide sulfurique. Pour isoler le produit on opère à la manière ordinaire. Le produit cristallisé est nitré et prend l'odeur du musc.

Préparation de l'essence de violette artificielle, par SCHWARTZ, rep. par BLÉTRY. — (Br. 253463. — 27 janvier 1896. — 6 mai 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser de l'acétone avec du citral en présence de benzine et d'éthylate de sodium.

Description. — On mélange

Acétone ou glycérine faiblement oxydée	10 kil.
Citral	30 kil.
Benzol	100 kil.
Ethylate de sodium en solution à 10 %	5 kil.

On laisse reposer vingt-quatre heures, on sépare le produit de la réaction et l'on soumet à la distillation à la vapeur jusqu'à ce que toute odeur des produits employés ait disparu, on fait bouillir le résidu avec 15 parties d'acide sulfurique à 20 %, puis on sépare après refroidissement. On neutralise, purifie et soumet à la distillation fractionnée. On recueille un produit jaune clair à odeur de santol. Etendu, il possède celle de la violette. (En somme, c'est le procédé Tiemann à peine modifié).

ESSENCES: — RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC. — PÉTROLE. — HUILES MINÉRALES

Procédé de raffinage et d'enrichissement du pétrole, par HENOCQUE, rep. par BERT. — (Br. 255659. — 18 avril 1896. — 28 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé de purification du pétrole consistant à traiter ce dernier par de la chaux et à soumettre à une filtration sur du bois.

Description. On fait macérer le pétrole avec 10 % de chaux. Après 24 heures de contact on filtre sur du bois concassé.

Procédé perfectionné de raffinage de l'huile de pétrole, par THE OHIO IMPROVEMENT Cº rep. par THIRION. — (Br. 255741. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé de raffinage des pétroles sulfureux de Leina, de l'Ohio ou du Canada consistant à exposer le produit brut de la distillation du pétrole à l'influence d'une plaque ou d'un élément actif tel que le plomb et d'une plaque ou d'un élément inactif tel que le charbon, et à le traiter ensuite par un acide à la manière ordinaire.

Description. — Faire couler le pétrole lentement entre des plaques disposées à proximité l'une de l'autre, mais ne se touchant pas. Après une exposition d'une demi-heure, le produit de la distillation devient brun rougeâtre, puis presque opaque. En le traitant avec un acide tel que l'acide sulfurique il se fait un dépôt constitué par une poudre blanchâtre dont on peut séparer le produit par décantation.

Les plaques de plomb ne paraissent pas avoir perdu de leur poids.

Procédé de fabrication de laques au copal et au succin, par FLEMMING, à Kalk près Cologne (Allemagne) rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 247165. — 4 mars 1895. — 28 août 1895).

Objet du brevet. — Emploi des chlorhydrines de la glycérine notamment, de la chlorhydrine et de l'épichlorhydrine, pour la dissolution du succin et du copal dans la préparation des laques.

Description. Exemple. — On prend :

Gomme Kauri en morceaux	1 p.
Chlorhydrine	1 p.

On laisse reposer quelque temps. On ajoute 1 p. d'alcool, chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on ajoute 10 à 15 % d'huile de ricin ou d'acide de l'huile de lin.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MEGISSERIE

Procédé consistant à donner aux peaux d'animaux la plus grande souplesse sans leur enlever leur consistance ni leurs qualités, par OZAINNE à Grenoble. — (Br. 256545. — 27 mai 1886. — 27 août 1896).

Objet du brevet. — Procédé destiné à augmenter la souplesse des peaux d'animaux sans leur enlever de leur consistance ni de leurs qualités consistant à les faire macérer dans un bain alcoolisé.

Description. — On prépare un bain avec 50 litres d'eau à laquelle on ajoute 2 litres d'alcool à 90° pour 100 kilogrammes de peaux qu'on y laisse de 3 à 6 jours. Les peaux ne sont plongées dans le bain qu'après un bon foulonnage et purgeage

Perfectionnement apporté à la fabrication du cuir, par BURLINGAME, chimiste à Central Falls (États-Unis). — (Br. 257854. — 7 juillet 1896. — 26 octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les peaux par le produit brut de la distillation du bois additionné ou non de matières tannantes telles que sumac, puis à passer en bain de chlorure de sodium.

Description. — On immerge les peaux dans le liquide indiqué ci-dessus comme matière tannante, puis on laisse tremper de 1 à 10 jours suivant la nature et l'épaisseur des cuirs. On sèche partiellement, puis on plonge dans une solution saline de chlorure de sodium à saturation ou à peu près ; enfin on lave à l'eau courante.

METALLURGIE. — FER ET ACIER

Perfectionnement dans la fabrication de l'acier fondu èt du fer homogéne, par JOHN GYERS, rep. par BERT. — (Br. 255195. — 31 mars 1896. — 10 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le fer cru en gueuses ou le fer affiné à l'action conjointe et simultanée d'une garniture de scories de fer riches en oxyde de fer et d'une haute température pour liquéfier l'acier fondu ou le fer homogène (acier doux) ; on peut employer aussi l'ilménite (minerai de fer titanique).

Description. — Le four employé à cet effet est muni d'une garniture d'oxyde de fer ainsi que la sole sur laquelle doit reposer le métal. L'oxyde magnétique de fer à 70–72 % de fer est satisfaisant ; l'elménite donne de bons résultats à cause de sa moindre fusibilité que celle de l'oxyde de fer ordinaire. Il faut que ces minerais de fer soient très pulvérulents, placés et tassés solidement sur une fondation siliceuse ou magnésienne. On peut employer de la scorie riche que l'on fond et coule sur la fondation. Pour obtenir un bon résultat, si l'on emploie un minerai de fer en grenaille, il faut l'humecter avec une solution alcaline ou basique ou une solution de carbonate de sodium qui, en liant ensemble les petites particules du minerai, font la garniture de la sole aussi solide que possible.

Nouveau mode de soudage électrique, par BREUER, SCHUMACHER et Cie (Kalker Werkzeugmachinenfabrik) rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 255312. — 13 avril 1896. — 15 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à porter les métaux à peu près à la température du soudage, avant leur immersion dans l'électrolyte comme dans le procédé Lagrange et Hoho, puis à les soumettre, après ce chauffage, au courant électrique sous l'action d'une presse hydraulique.

Description. — On chauffe au feu de forge à gaz ou autre antérieurement et extérieurement jusqu'à ce que la température du soudage soit atteinte. Une solution légère d'acide sulfurique ou d'acide borique sert d'électrolyte. On place les pièces à souder au pôle positif, il se produit immédiatement une quantité de vapeur d'eau et d'hydrogène qui les enveloppe et les protège contre un refroidissement trop prompt. Sous l'influence du courant, aussitôt après immersion, les pièces sont au contraire chauffées au point de soudage. On les soumet ensuite à l'action d'une presse à forger hydraulique dont le mouton ou la traverse de forgeage est immergée dans l'électrolyte qui l'enveloppe complètement, et le soudage a lieu à l'abri de l'air.

Procédé pour extraire le fer et l'acier directement des minerais, par Servais et Gredt (Luxembourg). — (Br. 255709. — 23 avril 1896. — 30 juillet 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire directement du fer et de l'acier au moyen des minerais de fer en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur le mélange de minerai et de charbon.

Description. — On peut faire passer le courant de vapeur d'eau sur le mélange de minerai de fer et de charbon, ou bien on dispose dans le four de fusion le charbon ou le coke en avant du minerai et on le fait traverser par le courant de vapeur d'eau jusqu'à réduction complète et élimination du charbon en excès. Par ce procédé on évite la réduction de phosphates.

Perfectionnement à la fusion de la fonte de fer, par Doherty et Crear, rep. par Assi et Genès — (Br. 255946. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896).

Objet du brevet. — Production de fonte se rapprochant du fer malléable ou de l'acier doux, tout en conservant quelques-uns des caractères de la fonte, consistant à charger un cubilot avec du combustible et du métal, à porter la température de la charge à un degré élevé et faire arriver la vapeur d'eau aussitôt que le métal commence à fondre en continuant l'injection de vapeur dans les proportions voulues pour produire dans les gaz qui s'échappent la couleur d'une flamme d'hydrogène.

Description. — Une charge de 3508 kilogrammes de riblons, par exemple, et 933 kilogrammes de fonte forment un total de 4441 kilogrammes. On a retiré du four 4340 kilogrammes de fonte.

Perfectionnement dans la purification et l'affinage du fer, et dans les appareils employés à cet effet, par Hawkins, Steet et Cie, 141 Woodward-Avenue (Detroit, Michigan, États-Unis d'Amérique). — (Br. 255920. — 28 avril 1896. — 5 août 1896).

Objet du brevet. — Procédé de production d'un métal homogène ayant les propriétés de l'acier, consistant à diriger le métal fondu tel qu'on l'obtient par la fusion au cubilot, ou tel qu'on l'obtient directement au haut fourneau, dans une chambre à flamme reverbérante et à l'y soumettre, à l'état divisé, à l'action de jets ou courants concentrés de vapeur d'eau surchauffée, d'air et de produits charbonneux de combustion fortement chauffés, à éliminer les impuretés et à décarburer le métal en puddlant la masse en fusion dans une chambre à réverbère jusqu'à ce que le métal ait été obtenu à l'état voulu.

Description. — L'appareil consiste en un four à puddler muni d'une chambre à réverbère dans lequel passent les produits de la combustion. Un réservoir chauffé ayant un conduit de communication débouchant dans la chambre à réverbère permet de produire un courant concentré de vapeur d'eau surchauffée et d'air.

Perfectionnement dans la fabrication de l'acier, par Last et Wright. — (Br. 255835. — 24 avril 1896. — 3 août 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire du fer fondu provenant du haut-fourneau, d'un cubilot d'un four analogue directement dans un four Siemens-Martin ou Pernot ou autre four à sole ouverte et à refouler ensuite de l'air ou de la vapeur ou les deux à la fois à travers la charge fondue. L'appareil injecteur peut être déplacé dans la charge de manière à la soumettre complètement à l'action de l'air ou de la vapeur ou de ces deux fluides simultanément.

Revêtement basique intérieur pour mélangeurs de fonte, par Oberschlesische Eisenbahn Actien, Gesellschaft à Friedenshutto, près Morgenroth (Haute Silésie, Allemagne).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un revêtement basique constitué par de la dolomie broyée et du goudron en masse ou en briques.

Perfectionnement dans le traitement des fers et des aciers par le chrome et en vue d'obtenir des alliages de chrome, par The Électrometallurgical C° Limited, rep. par Thirion. — (Br. 257139. — 10 juin 1896 — 25 septembre 1896).

Objet du brevet. — Les bains de fer ou d'acier en fusion étant rendus pâteux par une certaine quantité d'oxyde, il y a intérêt à en éliminer pour augmenter la fluidité de la masse et éviter les soufflures. Le chrome obtenu industriellement par électrolyse a une grande affinité pour l'oxygène et l'on pourrait l'utiliser pour désoxyder la masse. Mais, en opérant ainsi, il y a une grande perte de chrome et impossibilité de faire des dosages exacts. Le présent brevet a pour but un procédé rémédiant à ces inconvénients.

Description. — Pour cela, on ajoute à la masse de fer ou de fonte fondue une quantité suffisante d'aluminium pour désoxyder presque complètement la masse, puis on ajoute la quantité de chrome calculée pour faire l'alliage au titre voulu. Ce procédé s'applique aussi au molybdène, au tungstène, etc.

Procédé pour recuire les fontes d'acier et de fer malléable, par Trengrove à Christchurch (Nouvelle Zélande. — (Br. 257461. — 22 juin 1896. — 10 octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé pour recuire les fontes d'acier et de fer malléable, consistant à envelopper les objets avec de l'asbeste et à soumettre à l'action de la chaleur dans un four à recuire ordinaire.

Application aux blindages des aciers au molybdène, par Schneider et Cie au Creusot. — (Br. 246 245. — 30 mars 1895. — 12 juillet 1895).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de blindages en acier contenant 0,20 à 5 % de molybdène indépendamment de leur teneur en carbone, silicium, manganèse, nickel, chrome, cobalt, tungstène, etc.

Description. — Le brevet s'en tient à l'exposé ci-dessus sans donner aucune indication sur le mode d'obtention des plaques de blindage contenant la proportion de molybdène indiquée.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. GERBER.

MERCERISATION DES FIBRES VÉGÉTALES

[Vu l'importance du sujet, nous donnons *in extenso* le texte des deux brevets suivants qui ont trait à cette question].

Procédé pour merceriser les fibres végétales sous tension, par MM. THOMAS et PREVOST, à Crefeld. — (Brevet allemand n° 85561 du 4 mars 1896).

Si l'on soumet des fibres végétales à l'action de lessives alcalines concentrées ou d'acides également concentrés, elles se modifient chimiquement et acquièrent une affinité notable pour toutes les matières colorantes et les mordants. Cette propriété peut être utilisée pour produire sur la fibre végétale des tissus mélangés des couleurs foncées ou noires en même temps que l'on communique à la soie des couleurs différentes quelconques, tandis que ces articles ne pouvaient être obtenus jusqu'ici que par la teinture en écheveaux ou par le tissage du coton noir grand teint avec de la soie non teinte et teinture ultérieure en pièce.

Que l'on teigne, par exemple, dans un bain monté avec une couleur directe, substantive, et relativement peu chargée, le coton préparé (mercerisé) se teindra en nuances très foncées, tandis que la soie restera presqu'incolore en raison du peu de matière colorante contenue dans le bain et pourra ultérieurement reçevoir telle nuance vive que l'on voudra.

En employant en chaîne ou en trame des fils teints en nuances solides, on peut varier les effets, de même qu'en tissant avec des fils de coton mercerisés et non mercerisés en étoffes, velours, peluches, rubans, etc.

Ce procédé présente cependant une difficulté due au retrait considérable qu'éprouve la fibre végétale au mercerisage, si bien qu'on ne peut songer à l'appliquer dans la pratique (1).

Nous sommes parvenus à éviter cet inconvénient en soumettant à l'action des alcalis ou des acides la fibre végétale à l'état de forte tension, soit avant ou après le tissage, avant ou après filature. La transformation opérée, on lave, en maintenant toujours sous tension jusqu'à ce que la très forte tension interne, due à la réaction, se soit atténuée. On peut alors enlever la fibre de l'appareil tenseur et la soumettre à tous traitements ultérieurs de teinture ou d'apprêt sans avoir à redouter de nouveau retrait.

La lessive alcaline qui convient le mieux pour ce travail peut marquer de 15 à 32° Baumé. A froid, une pareille lessive n'altère pas la fibre de soie ou de coton ; bien plus, elle augmente la résistance de cette dernière,

Comme acide, on peut employer l'acide sulfurique concentré entre 49 1/2 et 55 1/2 Baumé. Mais l'emploi de ce réactif demande beaucoup plus de soins que celui d'une lessive caustique; l'immersion plus courte doit être suivie immédiatement d'un lavage très soigné.

La réaction se produit presqu'instantanément, surtout lorsque le coton a été dégraissé au préalable et employé encore un peu humide. La fin de cette réaction se reconnaît à l'aspect parcheminé de la fibre ou du tissu.

Le coton traité de la sorte peut être traité par tous les agents employés communément dans la teinture et l'impression sur cette fibre. On notera seulement que les mordants et les colorants s'y fixent plus rapidement et en plus grande proportion. C'est ainsi que notre coton, extrait d'un bain de mordançage environ le double du tannin qu'absorberait dans les mêmes conditions le coton ordinaire.

Voici comment nous nous y prenons pour empêcher le retrait de la fibre durant la réaction. S'agit-il, par exemple, d'un tissu dont la chaîne est en soie et la trame en coton : nous tendons le tissu sec ou humide en le maintenant dans le sens de la largeur par des griffes, etc. ; dans cet état on l'arrose avec la lessive caustique. Lorsque la réaction s'est produite, ce que l'on reconnaît, comme nous l'avons dit, à l'aspect parcheminé du tissu, on rince à l'eau jusqu'à ce que l'excessive tension causée par l'action de la lessive ait diminué. On enlève alors le tissu de la machine et le neutralise dans un bain spécial. Ainsi traité, il n'éprouve plus de retrait ultérieur.

S'il s'agit de rubans, peluches ou autres tissus analogues qu'il est impossible ou du moins très difficile de maintenir tendus, on mercerise avant tissage. Les écheveaux sont immergés dans le bain tendus au moyen de rames spéciales.

On peut aussi préparer la fibre végétale avant la filature (2).

Objet du brevet. — Perfectionnement au mercerisage des fibres végétales au moyen de lessives alcalines ou d'acides consistant à soumettre la fibre végétale sous forme d'écheveaux ou de tissu, à l'état de forte tension, à l'action des bases ou des acides, et à la laver, toujours tendue, jusqu'à ce que la tension interne se soit relâchée, de manière à empêcher le retrait de la fibre.

(1) Cela a été fait cependant, et précisément pour obtenir des effets de gauffrage par le retrait des fibres végétales mélangées en dessins divers avec de la laine ou de la soie.

(2) Mais la tension alors ? comment l'obtient-on ? Et que peut valoir le brevet sur ce dernier point que le Patent Amt paraît d'ailleurs avoir refusé, car il n'en est pas question dans l'objet du brevet.

Procédé consistant à donner à une étoffe légère de coton, tissée ou imprimée avec des rayures colorées l'apparence de la soie, par M. P. Dosne, à Aglié, près Turin. — (Brevet italien. — 2 juillet 1896. — 2 septembre 1896.)

DESCRIPTION :

« Pour obtenir ce résultat, il faut, au moyen de l'impression, et dans les conditions de chatoiement ci-après décrites, superposer aux bandes colorées du tissu des bandes analogues mercerisées, soit qu'à la manière classique, on imprime la soude caustique, soit qu'on en imbibe la pièce en plein bain, après l'impression d'une réserve. Dans les deux cas, la graduation de la soude peut varier entre 25° et 40° Baumé selon les tissus. Quant à la réserve, elle sera composée de féculents, comme l'amidon grillé ou la dextrine, ou par de la gomme, les uns et les autres, à environ 1 000 grammes pour un litre d'eau de concentration.

« On peut enfin ajouter à cette réserve des sels précipitables par la soude, ce qui favorise un meilleur toucher, ou des couleurs substantives insensibles à la soude pour obtenir un coloris général plus varié, ce que je revendique également.

« Il faut, pour obtenir le maximum d'effet, que les dessins à bandes couvrent la moitié de l'étoffe, autrement dit, que l'intervalle d'une bande à l'autre soit équivalent à la largeur même de la bande.

« Par dessins à bandes, j'entends les formes qui affectent la direction de la chaîne du tissu, car l'effet cherché s'obtient aussi bien avec des bandes de fantaisie, sinueuses, rompues, multicolores, qu'avec des bandes unies et droites.

« Les meilleures conditions de chatoiement sont obtenues par un effet de moire que l'on obtient par l'un quelconque des moyens propres à assurer, pendant l'opération de l'impression, le non-parallélisme des bandes colorées avec les bandes mercerisés ; je donne la préférence à celui qui consiste à mouvoir à la main (alternativement à droite et à gauche), le rouleau de pièces qui s'impriment. Quand on imprime en même temps sur une machine à plusieurs couleurs la réserve et la bande colorée, au lieu de le faire simultanément, il faut que l'un des deux cylindres gravés soit conjugué à un mouvement de va-et-vient ou, plus simplement, ait sa bande gravée en hélice, tandis que la bande gravée sur l'autre cylindre sera gravée par reports successifs, de telle façon qu'en se superposant l'une fasse un léger angle sur l'autre.

« Après la mercerisation par foulardage, en plein bain, à la manière ordinaire et après un stage d'environ un quart d'heure, pour que la crispation ait atteint son maximum, ce que l'on reconnaît à la cessation du développement de chaleur, on se débarrasse par un copieux lavage sur une machine à laver sans tension, des dernières traces de soude caustique ; une saturation acide n'est pas indispensable ; puis on procède au séchage soit à l'air, soit aux machines à air chaud sans tension. Il n'est pas nécessaire d'apprêter cet article, la souplesse et le craquelé qu'il acquiert en étant les principaux charmes.

« Enfin, l'apparence soyeuse et surtout de soie gaufrée est d'autant mieux réussie, que le tissu choisi est plus fin et les bandes plus menues et plus serrées. Cet article se fait aussi bien sur fonds colorés que sur fonds blancs. Sur les uns et les autres, j'en revendique l'application. »

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé de purification des huiles de goudron de houille, de résines, de bitume ou des produits de leur rectification, « Badische Anilin und Sodafabrik » Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand, B. 19468. — 27 janvier 1896. — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de purification d'huiles de goudrons de diverses provenances consistant, après traitement de ces huiles par l'acide sulfurique fumant, à extraire les produits de sulfuration restés en dissolution dans l'hydrocarbure par de l'acide sulfurique ordinaire à 75-100 % SO^4H^2.

Description. — Voici comment on opère par exemple avec 10.000 kilogrammes de benzine brute de Galicie, d = 0,730. Après avoir déshydraté le produit avec 25 kilogrammes d'acide sulfurique ordinaire, on le bat avec 50 kilogrammes d'acide fumant à 60 % d'anhydride libre.

Outre les goudrons qui se séparent, il se forme par ce traitement des composés solubles dans l'hydrocarbure, dont quelques-uns même entraînables à la distillation. Pour s'en débarrasser, on effectue un nouveau battage à l'acide sulfurique ordinaire (65 Bé contenant 95 % H^2SO^4). Les produits en question se séparent sous la forme d'un goudron sulfurique.

Procédé d'épuration des eaux ammoniacales du gaz, « Berlin Anhaltische Maschinenbau Actiengesellschaft » Berlin. — (Br. allemand, B. 19661. — 25 septembre 1896. — 21 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'alcali volatil, consistant à distiller les eaux ammoniacales du gaz qui, après avoir traversé le réfrigérant, passent dans de l'eau de chaux refroidie pour s'y débarrasser de l'hydrogène sulfuré avant de pénétrer dans le filtre à charbon.

Description. — Avant de faire diriger l'ammoniaque distillée dans le filtre à charbon qui retient les empyreumes, on la fait passer dans un lait de chaux qui la débarrasse des dernières traces d'hydrogène sulfuré.

Procédé et appareil pour le lavage préalable des os destinés à la fabrication de la gélatine, Julius Fels à Schönborn-Mallebern. — (Br. autrichien, n° 46790. — (Chem. Ztg.)

Les appareils généralement employés à cet effet sont des tambours tournants, dans lesquels on dégraisse les os au moyen d'eau chaude pure, ou additionnée de réactifs convenables. Il en résulte pour le produit un double inconvénient : les os s'éraillent, et leurs angles vifs s'émoussent par la friction réciproque ; les petits éclats qui en résultent sont entraînés en partie par l'eau de lavage, d'où un déchet en gélatine.

L'appareil construit par l'auteur consiste en un grand cylindre vertical, dans lequel on agite l'eau de lavage, seulement au moyen d'un courant d'air comprimé. Il ne s'y produit point d'éclat d'os partant

point de dépréciation des os dégélatinés, et point de perte de matière première. L'appareil étant d'ailleurs fort simple n'exige aucun entretien, ni réparation.

Préparation de gélatine dure pour couleurs à la colle, A. Hastrop et J. A. Classen à Hambourg. — Privilège russe, 279 du 30 décembre 1895. — (ibid.)

On fait gonfler de la colle durant un jour environ dans l'eau froide, et la chauffe pour la réduire en une masse fondue épaisse et homogène. Il importe que la colle employée contienne une certaine proportion de graisse ; dans le cas où le produit travaillé est trop maigre, on ajoute 1 à 2 % d'un corps gras, stéarine, beurre de coco ou autre.

Pour se rendre compte de la quantité de graisse contenue dans la gélatine employée, on maintient une petite quantité de la solution pendant quelques minutes à 90° C ; la graisse qu'elle contient vient surnager.

Après avoir bien incorporé le corps gras par une agitation soutenue, on laisse tomber la température aux environs de 50°, et délaie dans la colle 20 à 25 % du poids de la gélatine sèche en sagou, fécule de pomme de terre ou autre substance amylacée. La température ne doit pas, durant ce travail, dépasser 50°, sinon la masse épaissit et se prend en grumeaux. On coule le mélange en tablettes qu'on fait sécher rapidement.

Lorsqu'on emploie cette colle, l'amidon se gonfle et forme un mucilage qui remplace la décoction de mousse d'Islande qu'on ajoute d'habitude à la colle, et qui les rend altérables et difficiles à conserver.

Procédé d'épuration des eaux, T. Royle à Londres. — (Br. anglais, n° 8256 du 26 avril 1895. — (ibid.)

L'eau est traitée par un manganate ou permanganate alcalin, et ensuite par le chlorure de manganèse ou un autre sel manganeux. Dans le cas où l'on traite des eaux dures, on peut de plus employer de la chaux.

Les proportions sont variables avec le degré d'impureté de l'eau à traiter. Dans des conditions ordinaires on emploie pour 10.000 parties d'eau :

Solution à 5 % de permanganate.	3 parties
Solution à 10 % de chlorure de manganèse. .	3 —

Le précipité formé est séparé par décantation ou filtrage.

Procédé d'extraction des substances utiles des varechs, Axel Krefting à Christiania. — (Br. norvégien, n° 5028 du 26 avril 1896. — (ibid.)

L'acide algique extrait des varechs par décoction avec une lessive de carbonate alcalin. (Br. norvégien, n° 75, Stanford), est impur et contient notamment des substances azotées.

L'auteur commence par extraire celles-ci par un traitement préalable des varechs à l'acide sulfurique étendu, ou par un autre acide. Il reprend ensuite l'acide algique (qu'il dénomme tangique du nom allemand Tang-varech), par une lessive alcaline caustique ou carbonatée d'où, les acides déplacent l'acide pur, contenant :

C.	39 0/0
H.	»
O.	»

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Produit pulvérulent empêchant la déperdition d'azote des engrais, Mathias Neuhaus à Luckenwalde. — (Br. allemand, N n° 3525. — 12 juillet 1895. — 29 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit sec pour la conservation des engrais, pulvérulent et pouvant s'épandre à la main, consistant à arroser des cendres avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour transformer en sulfates acides toutes les bases y contenues, et à laisser le produit entassé pendant quelques semaines.

Description. — Les cendres provenant de combustibles quelconques, sont débarrassées par tamisage de toutes matières étrangères, scories, mâchefer, etc., puis mélangées avec leur poids environ d'acide sulfurique à 55°. On étend le produit sur une aire et le retourne de temps à autre durant 3 à 4 semaines. Il est alors bon pour l'usage.

Procédé pour sécher et pulvériser en même temps les superphosphates, A. Nitsch et O. Heymann à Breslau. — (Br. allemand, N. 3528. — 3 janvier 1896. — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour sécher et pulvériser simultanément les superphosphates consistant à passer ceux-ci pendant qu'ils sont encore chauds à la suite de la réaction sulfurique, à travers des cylindres tamiseurs disposés obliquement et munis d'un système frappeur. Le superphosphate qui passe à travers les trous du cylindre, rencontre un courant d'air chaud.

Description. — A la fin de la réaction de l'acide sulfurique sur les phosphates, la température de la masse est voisine de 95° C ; on porte cette masse dans des cylindres munis de trous et faisant office de tamis.

L'appareil reçoit une série de chocs qui déterminent la chute des parties fines de la masse, et désagrègent les agglomérés. En tombant, la poudre phosphatique rencontre un courant d'air chaud qui la dessèche et empêche qu'elle se reprenne en masse. Le produit refroidi est prêt pour l'expédition.

Produit pour l'alimentation du bétail et des animaux domestiques, F. V. Fridrichsen à Copenhague. — (Br. norvégien, 4559 du 9 juillet 1895. — (Chem. Ztg.)

Pour remonter la valeur nutritive des aliments pour le bétail, comme foin, paille, tourteaux de graines oléagineuses ou autres analogues, l'auteur y mélange leur poids environ de sang, et autant de mélasse.

D'après un brevet postérieur (n° 781 du 27 décembre 1895), le même auteur prépare cet aliment en se servant de tourbe broyée ou de sciure de bois, au lieu de foin ou de tourteaux, pour absorber la mixture de sang et de mélasse. Il est douteux que le gros bétail profite avec une pareille ration alimentaire. Tout au plus pourrait-elle convenir à l'engraissement des porcs.

Procédé de préparation d'engrais au moyen des déchets de pêcheries, N. Schoening à Stamsund. — (Br. norvégien, 4552 du 6 juillet 1895. — (ibid.)

Les déchets de poisson sont disposés dans une fosse ou tout autre récipient convenable en couches alternant avec des couches de poussier de tourbe, ou de tourbe concassée ou broyée.

Une active fermentation ne tarde pas à se déclarer, et la température de la masse s'élève vers 45°; on la modère par un courant d'air humide. A la fermentation vive, succède une fermentation lente qui achève de transformer la masse en une sorte de compost riche en azote, acide phosphorique et composés hydrocarbonés.

Procédé de solubilisation de l'apatite, G. E. Broms à Stockholm. — (Br. norvégien, 4760. — 28 janvier 1896 (ibid.).

L'apatite $P^3O^{12}Ca^5Fl$ est finement broyée, humectée d'eau et mélangée avec une quantité suffisante d'un chlorure ou carbonate alcalin. On calcine le mélange et extrait à l'eau, puis ajoute du bisulfate de sodium et de potassium. On peut se dispenser d'extraire le produit de la calcination, surtout si l'on a employé la potasse comme alcali.

Le produit ainsi préparé est mis dans le commerce sous le nom d'extra-phosphate.

Procédé de culture des légumineuses, F. Nobbé et L. Hiltner à Tharand. — (Br. anglais, n° 11460. — du 12 juin 1895).

Voir le brevet allemand des mêmes auteurs. *Monit. Scientif.* brevets 1896, p. 64.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de lactyl-p. chlorphénétidine et de lactyl-p. bromphénétidine. Addition au brevet n° 85988 Dr E. Taeuber à Berlin. — (Br. allemand, T. 4451. — 21 mars 1895. — 14 septembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de lactyl-p, chlorphénétidine et de lactyl-p. bromphénétidine consistant à lactyler le p.-amidophénol qu'on éthérifie ensuite au moyen du chlorure ou du bromure d'éthylène.

Description. — A la solution, bouillant au réfrigérant à reflux, de :

p.-lactylamidophénol	1,8 kgr.
Alcool	6 —
Bromure d'éthylène	2,8 —

On ajoute une solution alcoolique de potasse contenant :

Hydrate de potassium (KOH)	0,600 kgr.

La réaction n'est achevée qu'après plusieurs heures d'ébullition.

On distille l'alcool, reprend le résidu par l'eau et fait cristalliser l'éther bromé dans l'alcool étendu.

Le lactylamidophénol s'obtient en chauffant le p.-amidophénol et l'acide lactique, en proportions moléculaires, à 170° environ, jusqu'à ce que la séparation d'eau ait pris fin. On purifie le produit par cristallisation dans l'eau et décoloration au noir animal. Cet éther est bien soluble dans l'eau et l'alcool chauds ; peu soluble dans l'éther et la benzine; il fond entre 137 et 138° C.

Procédé de séparation des isomères du nitrotoluène commercial, The Clayton Aniline Company Limited à Clayton Manchester. — (Br. allemand, C. 5976. — 6 février 1896. — 28 septembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de séparation des isomères ortho et para du nitrotoluène commercial consistant à soumettre celui-ci à la réduction fractionnée au moyen des sulfures et sulfhydrate des alcalis ou terres alcalines, notamment ceux contenus dans les résidus de la soude Leblanc. On obtient ainsi de l'orthonitrotoluène presque pur tandis que l'isomère para se réduit en paratoluidine que l'on sépare en extrayant avec un acide étendu.

Description. — On chauffe pendant 12 heures dans une marmite à agitateur :

Nitrotoluène (produit brut de nitration du toluène)	200 kilogrammes
Résidus Leblanc (formés surtout de sulfure de calcium charrées de soude)	400 —
Eau	400 —

On entraîne le nitrotoluène inaltéré et la toluidine formée par un courant de vapeur d'eau, décante les huiles et en sépare la toluidine formée par extraction avec un acide dilué.

Le nitrotoluène restant bout entre deux à trois degrés centigrades. La paratoluidine formée, déplacée par un alcali, est purifiée par cristallisation et essorage.

Procédé de préparation de la saccharine, Chemische Fabrik von Heyden à Radebeul près Dresde. — (Br. allemand, C. 6209. — 24 juin 1896. — 28 septembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de saccharine consistant à transformer le dichlorure orthobenzoïquesulfonique en diamide, par l'action de l'ammoniaque aqueuse, et à faire bouillir l'orthobenzoylsulfonediamide avec une quantité équivalente d'alcali ou de terre alcaline qui la transforme en saccharine.

Description. — Par l'action du perchlorure, de l'oxychlorure de phosphore ou d'un autre chlorure analogue sur l'acide benzoïquesulfonique ou ses sels, on obtient le dichlorure (ortho, mélangé de plus ou moins d'isomère para).

On porte ce dichlorure dans l'ammoniaque aqueuse froide en remuant très vivement pour obtenir un

mélange bien intime des réactifs. On peut, vers la fin, chauffer doucement pour compléter la réaction : celle-ci est représentée par l'équation :



$$C^6H^4\begin{cases}COCl\\SO^2Cl\end{cases} + 4\,AzH^3 = C^6H^4\begin{cases}COAzH^2\\SO^2AzH^2\end{cases} + 2\,AzH^4Cl.$$

L'acide orthodiamidobenzoïquesulfonique n'a aucun goût. Il est en petits cristaux blancs, fondant à 295-300° C. Chauffé avec son équivalent d'une lessive alcaline étendue, il se métamorphose avec perte d'ammoniaque, en un sel de saccharine.

Préparation de dérivés alcoylés d'acides piméliques, Dr ALFRED TINHORN, Munich. — (Br. allemand, E. 5032. — 9 juillet 1896. — 28 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acides piméliques alcoylés par l'action du sodium sur la solution alcoolique des dérivés halogénés des acides o. phénolcarboniques alcoylés.

Description. — Pour transformer les acides o. m. et p. crésotiniques en acides méthylpiméliques isomères, on part des acides dibromcrésotiniques qu'il est facile d'obtenir en faisant agir le brome sur la solution acétique chaude des acides crésotiniques.

L'acide o. dibromcrésotinique est en aiguilles prismatiques, fondant à 238° C. L'acide m.-dibromcrésotinique cristallise de l'alcool méthylique en aiguilles ; p. f 234° C. L'acide p. dibromcrésotinique cristallisé également en petites aiguilles fond à 201° C.

On dissout 10 grammes de l'un de ces acides dans 350 centimètres cubes d'alcool amylique. D'autre part, on fait bouillir 150 centimètres cubes d'alcool amylique auquel on a ajouté 20 grammes de sodium. On verse la première liqueur dans la seconde, en mince filet et l'on ajoute après coup encore 40 grammes de sodium dans le mélange bouillant.

La solution refroidie est traitée par l'eau ; l'alcool amylique qui se sépare de la solution alcaline est décanté. L'addition d'un acide à la liqueur aqueuse en déplace de l'acide crésotinique dibromé non attaqué. On filtre, rend à nouveau la liqueur alcaline et, pour détruire l'acide crésotinique régénéré durant la réaction, ajoute du permanganate de potasse jusqu'à couleur rouge persistant pendant 10 minutes environ.

On ajoute un peu de bisulfite de sodium, acidule à l'acide chlorhydrique et concentre à un petit volume.

L'éther extrait de cette liqueur l'acide méthylpimélique que l'évaporation du solvant abandonne à l'état d'huile se concrétant au bout de quelque temps.

On obtient de la sorte de 60 à 80 $^0/_0$ de l'acide alcoylpimélique voulu par la théorie, alors que le procédé connu jusqu'ici en donnait à peine 10 $^0/_0$.

Les acides méthylpiméliques sont tous trois en cristaux blancs, fusibles savoir :

L'acide dérivé de l'acide o. dibromcrésotinique		(acide α-méthylpimélique)	à 85° C.
L'acide dérivé de l'acide m.	» »	(acide β-méthylpimélique)	à 50° C.
L'acide dérivé de l'acide p.	» »	(acide γ-méthylpimélique)	à 56° C.

Procédé de préparation de la dihydrothébaïne, Dr M. FREUND à Francfort s/M. — (Br. allemand, F. 9038. — 22 avril 1896. — 28 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la dihydrothébaïne par réduction de la thébaïne au moyen du sodium, en solution alcoolique.

Description. — On ajoute peu à peu 250 grammes de sodium à une solution de 100 grammes de thébaïne dans 3 à 4 litres d'alcool fort.

La réduction achevée, on laisse refroidir, traite par le gaz carbonique, sépare par filtrage et expression le carbonate de sodium et réduit l'eau mère alcoolique par distillation à un très petit volume. On reprend ce résidu par l'eau qui laisse la dihydrothébaïne que l'on purifie par cristallisation.

Procédé de préparation de lactyl p. phénétidide. Addition au brevet n° 70250. GOLDENBERG, GÉROMONT et Cie à Winkel s/Rhin. — (Br. allemand, F. 7780. — 14 septembre 1894. — 1er octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation du dérivé lactique de la p. phénétidine (lactophénine) décrit dans le brevet n° 70250 consistant à traiter un sel du lactyl p.-amidophénol par un éther halogénéthylique.

Description. — On chauffe pendant quelques heures à 170-180° un mélange en proportions moléculaires de p. amidophénol et d'acide lactique. Lorsqu'il ne se sépare plus d'eau, on laisse refroidir, reprend par l'eau et purifie le lactyl-p. amidophénol par cristallisation répétée dans l'eau et décoloration au noir animal.

Ce composé fond à 137-138°, se dissout aisément dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther acétique, peu dans l'eau froide et encore moins dans la benzine, la ligroïne ou l'éther.

On chauffe pendant 4 à 5 heures au bain-marie, en vase clos, le lactyl p-amidophénol avec la proportion calculée d'alcali caustique et de bromure d'éthyle, en solution alcoolique étendue. La réaction achevée, on distille l'alcool et purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante. Il fond à 118° C.

Procédé de préparation de p. amido-α-naphtol acidylé dans le groupe amido, Dr OTTO N. WITT à Westend près Berlin. — (Br. allemand, W. 11740. — 1er avril 1896. — 1er octobre 1896.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation de para-amidonaphtols acétylés dans le groupe amido (acénaphtols), soit par l'action de l'anhydride acétique, avec ou sans emploi d'un agent de dilution, sur un mélange d'un sel d'un amidonaphtol et d'acétate de sodium, à une douce chaleur, soit en chauffant un diacétylamidonaphtol avec une lessive alcaline caustique jusqu'à ce que le produit soit entièrement dissous.

2°) Dérivés acidylés des para-amido-α-naphtols, analogues aux acénaphtols obtenus en remplaçant dans le procédé du § 1 l'anhydride acétique par un autre anhydride d'acide.

Description. — Exemple de préparation de l'acénaphtol. Dans une marmite en fonte émaillée munie d'un agitateur on charge :

Chlorhydrate de para-amido α-naphtol sec.	10 kilog.	Anhydride acétique	5 kilog.
Acétate de sodium deshydraté en poudre .	5 —	Acide acétique cristallisable	10 —

La masse se fluidifie d'elle-même, fond en dégageant beaucoup de chaleur, et se métarmophose en une bouillie claire d'où l'acénaphtol se sépare par addition d'eau.

Il est plus avantageux de récupérer l'acide acétique en soumettant le produit brut de la réaction à la distillation dans le vide.

Le produit, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool étendu est en aiguilles soyeuses, fondant à 187°. L'acénaphtol acétylé dans le groupe amido offre à peu près les propriétés du naphtol. Il se dissout dans les alcalis caustiques d'où les acides le déplacent inaltéré à l'état de gelée se transformant rapidement en une masse cristalline.

En remplaçant dans cette préparation l'anhydride acétique par d'autres anhydrides d'acide, on obtient des composés analogues à l'acénaphtol.

Composés iodés extraits de la glande thyroïde, Knoll et Cie à Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand, K. nº 14052. — 6 juin 1896. — 12 octobre 1896.

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de composés iodés de la glande thyroïde consistant à extraire la glande par l'eau pure ou salée, par un acide étendu, ou à soumettre la glande à la digestion artificielle, puis à traiter l'extrait obtenu, séparé des substances insolubles :

1°) Soit par un composé alcalin qui détermine la précipitation d'acidalbumine contenant une partie de la substance iodée, l'autre partie restant en dissolution sous forme de peptone qu'on obtient par réduction à sec de la liqueur filtrée et purification par les méthodes connues.

2°) Soit par évaporation directe qui peptonise l'acidalbumine et fournit presque toute la substance iodée à l'état de peptone qu'on extrait et purifie par les moyens connus.

Description. Exemple I. — Le précipité albumineux obtenu en extrayant 10 kilogrammes de glandes par l'eau et ajoutant de l'alcool fort est aussitôt recueilli sur filtre et délayé, encore humide, dans 15 litres d'acide chlorhydrique à 1/2 %. On ajoute 20 grammes environ de pepsine et laisse digérer à 40° C. jusqu'à dissolution presque complète (une douzaine d'heures).

La liqueur clarifiée par filtrage est neutralisée par la soude caustique étendue. Le précipité d'acidalbumine qui se forme est recueilli, lavé à l'eau, puis à l'alcool et séché à une douce chaleur. Le corps ainsi obtenu est insoluble dans l'eau, soluble dans la soude carbonatée ; cette solution ne se trouble pas par l'ébullition.

Exemple II. — L'extrait aqueux de 10 kilogrammes de glandes fraîches, formant environ 30 litres, est additionné de 150 grammes d'acide chlorhydrique officinal et de 80 grammes de pepsine. Après environ 12 heures de digestion à 40° C. on sépare par le filtre quelques flocons insolubles, neutralise la liqueur par un alcali, concentre à un petit volume et traite par l'alcool. Le précipité obtenu est purifié suivant les méthodes appliquées usuellement aux peptones.

Procédé pour modifier l'albumine du lait de vache et transformer celui-ci en un aliment pour enfants, Dr Alexander Backhaus. — (Br. allemand, B. 18912. — 1er avril 1896. — 12 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour modifier l'albumine du lait de vache, consistant à traiter ce lait par des ferments solubilisant l'albumine (Trypsine, papayne, etc.) et par de la présure.

Description. — On détermine par un essai préalable la dose de présure qu'il faut ajouter à un litre de lait, additionnée de 0 gr., 5 de carbonate de sodium pour amener la coagulation au bout d'une heure environ.

D'autre part on cherche par expérience la dose de ferment solubilisant l'albumine qui, dans le même espace de temps est capable de solubiliser 0,75 % de caséine du lait sur lequel on opère.

Les ferments non figurés étant tous deux préparés sous forme de poudre peuvent être mélangés au carbonate de sodium dans les proportions voulues. Dès lors, il suffit d'ajouter à une dose de lait la dose nécessaire de mélange et d'exposer le tout à une température d'environ 40° C.

Après une heure environ, le sérum contient environ 1,25 % d'albuminate soluble provenant de l'action de la trypsine en présence d'alcali. Le reste de la caséine est précipité par la présure. On ajoute ensuite assez de lait frais ou de crème pour introduire dans le mélange 0,5 % de caséine et compose ainsi un aliment dans lequel l'albumine et la caséine se trouvent dans les proportions où elles existent dans le lait de femme.

Procédé de séparation et de purification des propeptones et peptones, Dr Carl Paal à Erlangen. — (Br. allemand, P. nº 8176. — 15 mai 1896. — 19 octobre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de séparation et de purification des peptones et propeptones sous forme de sels halogènhydriques consistant à saturer la solution aqueuse contenant les sels en question par le sulfate d'ammoniaque. Les halogènhydrates des propeptones déplacés sont recueillis, séchés et traités par l'alcool méthylique absolu qui les dissout en séparant les composés minéraux. La liqueur filtrée contient les halogènhydrates des peptones proprement dites ; on concentre et extrait les sels de peptones par l'alcool éthylique.

Description. — Soit à séparer un mélange de peptones et propeptones isolées sous forme de chlorhydrates solides. On dissout dans trois à quatre parties d'eau et traite par du sulfate d'ammonium en léger excès. Il se sépare à l'état de masse butyreuse ou presque liquide un chlorhydrate qu'on recueille sur filtre et lave avec une solution saturée de sulfate d'ammonium. Le contenu du filtre et mis à bouillir avec de l'alcool méthylique absolu qui laisse un résidu de sulfate ammoniacal. La solution méthylique filtrée est concentrée dans le vide ; le résidu séché à 70-80° forme une masse soufflée, cassante, qu'on reprend encore une fois, pour complète purification, par l'alcool méthylique, filtre, concentre et sèche dans le vide.

Le produit solide, friable, très poreux et hygroscopique ainsi obtenu représente un chlorhydrate de propeptone assez pur, ne laissant à la calcination que des traces de cendres.

Pour isoler le sel de peptone contenu dans la solution de sulfate ammoniacal, on concentre, et, après cristallisation et séparation d'une partie du sel minéral, ajoute quatre à cinq volumes d'alcool. On décante la liqueur, extrait deux ou trois fois le précipité de sulfate par l'alcool, réunit les extraits et distille dans le vide. On sèche finalement à 100°. Le résidu est formé de chlorhydrate mélangé de sulfate de peptone et de sulfate d'ammonium. On en isole le chlorhydrate par l'alcool éthylique. Il se présente sous forme de masse solide, friable, très souffleuse et hygroscopique.

Préparation d'acides γ-oxypipéridine carboniques et d'acides N (1) alcoyl-γ oxypipéridine carboniques. « Chemische Fabrik auf Actien » Anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand, C. 6018. — 25 mai 1895. — 26 octobre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'acides γ-oxypipéridine carboniques et N-alcoyl-γ-pipéridinecarboniques consistant à saponifier les cyanhydrines des dérivés de la γ-pipéridone de constitution analogue à la triacétonamine, tels que la benzaldiacétonamine, la vinyldiacétonamine ou les dérivés N-alcoylés de ces composés

2°) Application du procédé du § 1, notamment aux cyanhydrines de la triacétonamine, de la benzaldiacétonamine, de la vinyldiacétonamine, d'une N-alcoyltriacétonamine et d'une N-alcoylvinyldiacétonamine.

Description. Exemple I. — *Préparation d'acide tétraméthyl-γ-oxypipéridine carbonique.*

On chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant à reflux :

Triacétonaminecyanhydrine	1 kilogramme
Acide chlorhydrique aqueux concentré	3 —

en maintenant dans l'appareil une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. Lorsque la saponification est achevée, on chasse l'acide chlorhydrique en excès, dissout le résidu dans la soude caustique étendue et acidule à l'ébullition par l'acide acétique,

L'acide tétraméthyl-γ-oxypipéridine carbonique se sépare en poudre sableuse, lourde, à peu près incolore, qu'on recueille sur filtre à vide, lave et sèche.

Exemple II. — *Préparation d'acide N-alcoyltétraméthyl-γ-oxypipéridine carbonique.*

S'obtiendra comme le précédent en partant d'une triacétonaminecyanhydrine alcoylée à l'azote. Pour isoler l'acide obtenu, on dissout dans l'eau le chlorhydrate débarrassé de l'excès d'acide et le traite par l'oxyde d'argent.

Procédé de préparation de cyanhydrines des γ-pipéridones et N-alcoyl-γ-pipéridones. « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand, C. 6151. — 25 mai 1895. — 26 octobre 1896).

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de cyanhydrines de la γ-pipéridone et des N-alcoyl-γ-pipéridones consistant à fixer du cyanogène sur les dérivés de la γ-pipéridone analogues à la triacétonamine, comme la benzaldiacétonamine, la vinyldiacétonamine ou leurs dérivés N-alcoylés.

2°) Application du procédé du § 1 notamment à la triacétonamine, à la benzaldiacétonamine, etc.

Description. — Soit par exemple à préparer la cyanhydrine de la triacétonamine.

A une solution aqueuse refroidie avec de la glace, contenant :

Triacétonamine.	1 kilogramme
Cyanure de potassium à 98 %	0,5 —

On ajoute peu à peu, en remuant :

Acide chlorhydrique concentré	0,800 kgr.

La cyanhydrine en suspension est dissoute, avec formation de chlorhydrate, par addition d'un excès d'acde chlorhydrique.

Pour obtenir la cyanhydrine sous forme solide, on procède de la manière suivante. On mélange :

Triacétonamine.	1 kilogramme
Eau	500 centimètres cubes

et ajoute peu à peu jusqu'à faible réaction acide environ 600 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, étendu de son volume d'eau. On refroidit à la glace et verse, en remuant, dans la liqueur une solution de :

Cyanure de potassium	400 grammes

dissous dans environ son poids d'eau. Le liquide doit être neutre ou légèrement alcalin. Après quelques heures de repos, on recueille la cyanhydrine (nitrile) déposée et la lave avec un peu d'eau glacée.

Procédé de préparation d'imido-éthers des cyanhydrines de la triacétonamine et des dérivés analogues de la γ pipéridone « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand, C. 6152. — 22 mai 1896. — 29 octobre 1896.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'imido-éthers des cyanhydrines de la triacétonamine et analogues consistant à fixer un alcool sur ces cyanhydrines.

2°) Application du procédé du § 1 notamment à la triacétonaminecyanhydrine.

Description. — On met en suspension 1 kilogramme de triacétonamine cyanhydrine dans 1 litre d'alcool absolu et sature le mélange soigneusement refroidi de gaz chlorhydrique. La cyanhydrine se dissout tandis qu'il se sépare bientôt du chlorhydrate d'imido éther qui concrète toute la masse en un gâteau cristallin. Après une douzaine d'heures de repos, on ajoute de la glace jusqu'à parfaite dissolution, couvre la liqueur d'une couche d'éther et neutralise avec une solution concentrée de carbonate de

(1) *N* c'est-à-dire alcoylé à l'azote.

potasse en présence d'un excès constant de glace. L'imido-éther se sépare sous forme d'huile qui se concrète bientôt et qu'on dissout au fur et à mesure, par agitation, dans la couche éthérée. Finalement celle-ci est décantée et distillée après dessication par le carbonate de potasse calciné. Elle abandonne l'imido-éther en masse cristalline formée de fines aiguilles fondant à 160°.

En remplaçant dans cette préparation l'alcool éthylique par un autre alcool, on obtient les éthers homologues.

Procédé de préparation d'un dérivé p.-oxypipéridinecarbonique au moyen de la tropinone. Addition à la demande de brevet C. n° 6018 (voir plus haut) « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand, C. 6058. — 24 mars 1896. — 29 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un dérivé oxypipéridine carbonique de la tropinone consistant à transformer la tropinone en cyanhydrine (d'après le procédé de la demande de brevet C. n° 6151) que l'on saponifie suivant les indications de notre demande C. n° 6018, en acide oxypipéridine carbonique.

Description. — Dans une dissolution de :

Tropinone	20 kilogrammes
Cyanure de potassium	15 —
Eau	60 —

fortement refroidie à la glace, on fait couler peu à peu 23 grammes d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau.

La bouillie cristalline qui se forme est additionnée de 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ; on sature à l'acide gazeux et chauffe pendant 10 heures au réfrigérant à reflux. La saponification terminée, on évapore à siccité, reprend par l'eau, chauffe à l'ébullition et déplace l'ammoniaque formée par un excès de soude caustique. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales, on acidule à nouveau par HCl et évapore à siccité. On extrait le résidu par l'alcool bouillant qui dissout le chlorhydrate de l'acide oxypépéridinecarbonique. Ce sel cristallise par le refroidissement en beaux prismes incolores.

Préparation à base de magnésie et de carbonate de sodium se conservant longtemps sans perte d'acide carbonique. A. Schrœder à Gœttingen. — (Br. allemand, Sch. 11072. — 14 octobre 1895. — 2 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un carbonate magnésien-sodique stable consistant à mélanger la magnésie avec du carbonate de soude fondu dans son eau de cristallisation et à sécher le mélange.

Description. — On emploie soit une solution concentrée de sel de soude, soit du carbonate cristallisé qui fond déjà vers 50° C dans son eau de cristallisation. On ajoute la proportion voulue de magnésie et sèche à basse température pour granuler, pastiller ou pulvériser le mélange, suivant l'usage qu'on veut en faire.

Extraction d'un ferment (thyroïdine) de la glande thyroïde. Dr Ignatz Notkin à Kiew. — (Br. allemand, N. n° 3547. — 30 juillet 1895. — 12 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour extraire de la glande thyroïde un composé appartenant à la classe des ferments non figurés, consistant à rendre insoluble l'albumine de la glande, la thyréoprotéïde (brevet 87906) par un traitement à l'alcool concentré, puis à extraire le ferment par l'alcool étendu ou la glycérine.

L'extrait obtenu ne contient point d'albumine ; en le traitant, éventuellement après concentration, par l'alcool fort, l'éther, le mélange d'éther et d'alcool, ou en y provoquant un précipité minéral (phosphate de calcium par exemple) ou insolubilise le nouveau ferment que l'on peut purifier en répétant les mêmes opérations.

Description. — Les glandes fraîches sont au sortir du corps de la bête recueillies dans un bocal d'alcool. Après les avoir dégraissées, on les hache menu et les met à maçérér dans l'alcool à 97 %. Après 24 heures, on renouvelle l'alcool et l'on répète la même opération après 48 heures en exprimant au préalable tout l'alcool de la précédente macération.

Au bout de huit jours environ, la thyroprotéïde est devenue insoluble dans l'eau ou l'alcool étendu. On exprime la substance, dégraisse à l'éther (ou autre solvant analogue) exprime à nouveau et sèche à 40° C.

Le produit moulu est repris par l'alcool à 45 %. Le mélange d'un volume d'éther et deux volumes d'alcool provoque dans cet extrait la précipitation du nouveau ferment, la thyroïdine. On lave à l'éther anhyde jusqu'à ce que le précipité, d'abord caillebοté et gluant, soit devenu pulvérulent, et l'on sèche dans le vide.

Préparation d'acides uriques alcoylés, Emil Fischer à Berlin. — (Br. allemand, F. 8957. — 21 mars 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acides uriques de 1 à 4 fois alcoylés par l'action des éthers halogénalcoyliques sur les solutions alcalines d'acide urique ou d'acides alcoyluriques.

Description. — On chauffe, dans un autoclave à agitateur à 100° C, pendant 2 heures, un mélange de :

Acide urique	20 parties
Eau	1300 —
Solution de soude normale	240 —
Iodure de méthyle	38 —

On ajoute à la solution chaude un peu d'acide chlorhydrique, et, par refroidissement, obtient l'acide monométhylurique en poudre cristalline. Rendement environ 80 % de l'acide urique employé.

Préparation de l'acide tétraméthylurique. — L'acide α-monométhylurique obtenu suivant les prescriptions ci-dessus est traité graduellement par la soude normale et la dose moléculaire d'iodure de méthyle

jusqu'à formation du dérivé tétraméthylé. Il est inutile d'isoler à chaque fois l'intermédiaire obtenu ; on laisse refroidir un peu le produit, ajoute les doses voulues d'alcali et d'iodure et chauffe de nouveau pendant quelques heures à 100° C.

Après réaction, on acidule, évapore à sec et extrait l'acide tétraméthylurique par le chloroforme. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

On peut d'ailleurs partir de l'acide α-monométhylurique préparé suivant les indications de Hill et Marbery.

Procédé de préparation d'acides uriques alcoylés. Addition à la demande de brevet F. 8957, Emil Fischer à Berlin. — (Br. allemand, F. n° 9260. — 13 août 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Modification à la préparation des acides uriques alcoylés, d'après le procédé décrit dans la demande du brevet F 8957 (précédent), consistant à traiter l'acide urique ou ses dérivés déjà alcoylés par un éther halogènalcoylique sans le concours d'un alcali, en mettant l'acide en suspension dans l'eau pure ou additionnée d'un sel d'acide minéral ou organique faible.

Description. — On chauffe par exemple à 100-110° C.

Acide urique.	15 parties	Carbonate de potassium . . .	9,2 —
Eau	300 —	Iodure de méthyle	19 —

Durant les 4 heures de chauffe, on agite fréquemment le vase. Le rendement est à peu près théorique.

On peut remplacer le carbonate de potasse par le borax, le phosphate trisodique, l'acétate de potassium, etc ; la réaction se passe de la même façon, mais l'acide α monométhylurique formé est toujours plus ou moins mélangé d'acide non transformé.

Procédé de préparation de benzylmorphine, C. Merk à Darmstadt. — (Br. allemand, M. 12749. — 8 avril 1896. — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation de benzylmorphine par l'action du chlorure de benzyle sur la morphine en présence d'un hydrate ou alcoolate alcalin.

Description. — On chauffe au réfrigérant à reflux, jusqu'à séparation du chlorure de sodium :

Morphine.	1 partie	Chlorure de benzyle	0,43 parties
Ethylate de sodium	0,23 »	Alcool éthylique absolu. . .	29 »

Après avoir filtré, on précipite la benzylmorphine formée, sous forme de chlorhydrate peu soluble qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Il est en aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'eau froide, encore moins solubles dans l'alcool absolu.

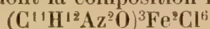
Production d'acide citrique par fermentation, addition au brevet n° 72957 (W. 9062). Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. — (Br. allemand, F. 9185. — 29 juin 1896. — 14 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Production d'acide critique d'après le brevet D. R. P. n° 72957. (. *MSc.* brevets 1893, p. 290), en employant comme ferment le *mucor piriformis.*

Description. — Le *mucor piriformis* se rencontre en abondance à la surface des fruits pourris où il développe son mycélium. En cultivant ce mucor dans des liquides sucrés, la réaction devient peu à peu acide, par suite de la formation d'acide citrique. On opère suivant les prescriptions du brevet 72957. Voir aussi le brevet français 1893, p. 274.

Combinaison d'antipyrine et dé perchlorure de fer, A. Knoll et Cie à Ludwigshafen s/Rh. — (Br. anglais, n° 2656 du 6 février 1895.)

En mélangeant une solution d'antipyrine avec une solution de perchlorure de fer, on obtient un composé cristallin, de couleur rouge brique, dont la composition répond à la formule :



$$(C^{11}H^{12}Az^{2}O)^{3}Fe^{2}Cl^{6}$$

On recueille le précipité, le lave à l'eau pure, et sèche à la température ordinaire.

Procédé de préparation d'un antiseptique et désinfectant solide, soluble dans l'eau, par Franz Fritsche et Cie à Hambourg. — (Br. américain, n° 563116 du 17 avril 1896. (Chem. Ztg.)

Nous avons donné dans les brevets de 1896, p. 119, la traduction d'un brevet allemand paraissant viser la préparation du même produit qui fait l'objet de la présente patente américaine. Toutefois ici, il n'est pas question de persulfate de potassium, mais bien de pyrosulfate.

On chauffe en solution alcoolique deux molécules d'oxyquinoléïne avec une molécule de pyrosulfate de potassium. Le produit obtenu est soluble dans l'eau en toutes proportions.

Il est probable que dans le dit brevet allemand, c'est pyrosulfate et non persulfate de potassium qu'il faut lire. On s'explique ainsi le dédoublement du produit en sulfate de potassium et sulfate neutre d'oxyquinoléïne, par ébullition de la solution aqueuse du produit.

Antiseptiques pour l'usage interne, A. Leuhardtson à Stockolm. — (Br. norvégien, 4946. — 16 octobre 1895. — (ibid.)

Compositions inoffensives pour l'homme, et dont les composants constituent cependant des poisons pour les microorganismes nuisibles à la santé. Ces mélanges varient suivant les cas. En voici quelques exemples :

Terpinéol	0,25 à 10 parties		Terpinéol	4 parties
Savon.	0,25	5 —	Savon.	2 —
Alcool.	0,50	50 —	Alcool.	45 —
Eau	99	55 —	Essence	2 —
Essence aromatique. .	0,25	5 —	Glycérine	5 —
			Eau	42 —

Composition à base d'acides gras nitrés, W. F. Reid à Addlestone et E. J. V. Earle à Londres. — (Br. américain, n° 568877 du 6 octobre 1896. — (ibid.)

Les auteurs nitrent l'acide linoléïque ou ricinoléïque par l'action directe de l'acide nitrique. Le com-

posé ainsi obtenu est solidifié par l'action d'un alcali ou d'une terre alcaline carbonatée qu'on y incorpore à l'état de poudre.

Le sel d'acide gras nitré ainsi obtenu est malaxé avec une nitrocellulose soluble, et le tout est dissous dans un véhicule convenable.

Le texte ne dit pas à quel usage est destiné ce singulier mélange.

Procédé de purification de la crème de tartre, H. T. Jarrett à New-York. — (Br. américain, 572345 du 1er décembre 1896. — (ibid.)

Pour purifier les tartres bruts, on les dissout dans une lessive de soude caustique qui détruit ou insolubilise les matières colorantes. On ajoute du carbonate de sodium qui précipite la chaux, puis un sel de potassium en quantité équivalente, et l'on neutralise l'excès d'alcali, après filtrage, par un acide qui déplace du bitartrate pur. Avant d'aciduler, on peut s'il est nécessaire, ajouter à la liqueur un agent décolorant.

Désinfectant et antiseptique, G. Dawson à Reddish.—(Br.anglais, n° 11908 — 19 juin 1895.—(ibid.)

Pour gélatiniser, ou mettre sous forme de pâte les antiseptiques de goudron, phénol, crésols et homologues, on y dissout à chaud une certaine proportion de l'un des composés suivants : cire d'abeilles, cire de carnauba, cérésine, paraffine, cire du Japon ou huile de palme. Par le refroidissement, le produit se concrète en une masse ayant la consistance d'une pommade plus ou moins dure.

PHOTOGRAPHIE

Préparations de caséine solubles, O. Imray à Londres. — (Br. anglais, n° 22190. — 16 novembre 1894. — (ibid.)

Préparation de sels alcalins de la caséine sous forme de poudres sèches, consistant à évaporer à siccité des solutions de caséine dans les alcalis caustiques, carbonatés ou phosphatés.

Préparations de caséine argentique, O. Imray à Londres.— (Br. anglais 22191.— 16 novembre 1894.)

On obtient une préparation de caséine argentique, soluble et ne précipitant pas au contact de l'albumine ou des sels minéraux, en mélangeant une solution de nitrate d'argent avec un sel alcalin neutre de caséine. La solution est évaporée à siccité dans le vide, ou précipitée par l'alcool.

TEINTURE. — APPRÊT. — FIBRES TEXTILES

Préparation de fibres textiles pour l'industrie, A. F. Bilderbeck à Gomess (South Kensington) Londres. — (Br. allemand, B. n° 17832. — 3 juillet 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de fibres textiles consistant à traiter les fibres brutes par l'acide nitrique dilué, à neutraliser par une base caustique, et faire bouillir avec un alcali en présence de poudre de zinc.

Description. — La fibre est mise à gonfler pendant quelques heures dans l'acide nitrique dilué. On les passe sans les rincer dans un bain d'hydrate alcalin, de façon à former au sein de la fibre un nitrate neutre. On fait bouillir la partie dans une lessive caustique en ajoutant de la poudre de zinc qui, par réduction, engendre de l'hydroxylamine (?) aux dépens du sulfate neutre. On reconnait la fin de la réduction au moyen de la liqueur de Fehling.

Ce traitement débarrasse les fibres de leur épiderme (?) et des substances incrustantes.

On donne encore un bouillon en lessive alcaline faible et finalement rince à fond.

Procédé pour rendre les couleurs solides au foulon, Cassella et Cie à Francfort s/M. — Br. allemand, C. 5884. — 3 décembre 1895. — 1er octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre solides au foulon les teintures obtenues sur la laine avec les matières colorantes connues sous les noms de : Noir de naphtylamine D ; noir bleu de naphtylamine N ; noir anthracite ; noir de jais ; noir sulfone ; consistant à traiter la fibre, avant décatissage, par un chlorate ou par des sels cuivriques.

Description. — Pour rendre résistante au foulon la nuance noir-bleu de naphtylamine N par exemple, on monte le bain de teinture pour 100 kilogrammes de drap de laine avec :

Noir bleu de naphtylamine N. .	5 kilogrammes	Acide acétique . . . . . . :	8 —
Acide oxalique	1 —	Sulfate de cuivre	3 —

On entre le drap, bien mouillé au préalable, et le travaille dans le bain dont on élève doucement la température jusqu'à épuisement de la matière colorante. On rince comme d'habitude.

Préparation d'un apprêt de bactéries pour la tannerie, l'apprêt, la teinture et l'impression des étoffes, Dr H. Noerdlinger à Flörsheim s/M. — (Br. allemand, N. 3694. — 25 février 1896. 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'un mordant de bactéries remplaçant le bain de bouse et autres préparations analogues dans la teinture, l'apprêt et l'impression sur étoffes ou cuirs, consistant à cultiver des bactéries d'espèce quelconque, dans un milieu approprié que l'on sèche ensuite, et qui conserve les produits de l'activité et de la décomposition des bactéries.

Description. — Des détritus amylacés de toute provenance, des pommes de terre brutes, des navets, des cossettes de betteraves, ou toute autre matière première sucrée ou saccharifiable sont contusés et cuits pendant 1/2 heure environ. Si la masse n'est pas naturellement neutre ou légèrement alcaline, on la rend telle, puis on l'étend dans une étuve où elle reste exposée pendant quelque temps à 30-40° C, et bien aérée. Les spores les plus résistantes n'ayant pas été détruites par la cuisson, et les claies ou récipients sur lesquels on étend le produit n'étant pas stérilisés, il se déclare bientôt une active prolifération bactérienne : on remue de temps à autre la matière, puis la laisse entassée durant une huitaine de jours.

On sèche la préparation à 45–55° C, la pulvérise et la conserve pour l'emploi. Au moment d'en faire usage, on la délaie dans de l'eau chaude.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Perfectionnement dans le nickelage, par la Cie Zücker Levett et Loeb à New-York, rep. par de Mestral. — (Br. 255373. — 7 avril 1896. — 18 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement dans l'emploi, au sein d'une solution neutre d'une anode continue à surface ondulée ou agrandie de façon équivalente, plus grande qu'une anode de même longueur et largeur et plane. L'emploi de cette anode équilibre l'entrée en solution de l'anode et la formation du dépôt de la cathode, de manière à maintenir à peu près uniforme la richesse en métal de la solution.

Procédé d'extraction par voie électrolytique de l'or chimiquement pur, de l'or vert, des alliages d'or riches, par Actiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, rep. par Chassevent. — (Br. 255510. — 13 avril 1896. — 22 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer comme électrolyte une solution chaude de chlorure d'or à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique. Si l'alliage est riche en argent, on enlève périodiquement l'argent fixé sur l'anode : s'il y a du plomb, on ajoute à l'électrolyte de l'acide sulfurique, et enlève le sulfate de plomb recouvrant l'anode.

Description. — Pour réaliser ce procédé, si la température de l'électrolyte est 60-70° et la teneur en or 25 à 30 grammes par litre, on additionne d'acide chlorhydrique libre à raison de 20 à 50 centimètres cubes d'acide à 1.19 suivant l'intensité du courant ; de temps en temps on ajoute de l'acide chlorhydrique pour remplacer celui qui a disparu, car il se dégage du chlore, et il faut en ajouter tant qu'on perçoit l'odeur de ce gaz, sans cependant abaisser la température. Le platine, le palladium se dissolvent, tandis que la plus grande partie de l'iridium et des autres métaux du platine restent non dissous à l'état métallique. Il se dépose, en même temps, une partie de l'argent et du plomb à l'état de chlorure et du bismuth à l'état d'oxychlorure si la quantité d'acide n'est pas suffisante pour le tenir en solution. Il faut ajouter régulièrement une quantité équivalente à environ 10 % du poids de l'anode, d'or finement pulvérisé, au dépôt insoluble formé. Il se précipite finalement de l'or pur à la cathode, même par l'impureté croissante de la solution et avec des intensités allant au-delà de 500 ampères.

L'or précipité n'est donc toujours remplacé pour la plus grande partie que par l'or dissous à l'anode et en partie par des quantités équivalentes d'autres métaux dans la solution. De même un départ d'or à la cathode correspond au départ de l'argent, du plomb et du bismuth sous forme solide. Il faut, pour que l'accroissement des alliages étrangers dans l'électrolyte n'exerce aucune influence sur la pureté de l'or, qu'il y ait une quantité suffisante d'or. Le platine peut s'accumuler sans nuire à l'opération ; le palladium ne peut, sans inconvénient, s'accumuler dans la solution ; quand il dépasse 5 grammes par litre, l'or précipité en entraîne une certaine quantité. Il faut opérer vite ; aussi, faut-il que le courant soit intense et l'épaisseur de l'anode faible. Si on emploie des anodes de 4 millimètres d'épaisseur, ces anodes, au débit de 400 ampères par centimètre carré de l'anode, pendant 24 heures, seraient consommés à tel point que le restant, environ 1/10 du poids initial des anodes, devrait être refondu pour pouvoir suivre le traitement. A l'anode il se forme un dépôt d'or et du protochlorure d'or. S'il y a une forte proportion d'argent, ce dernier se dépose en partie à l'état de chlorure d'argent sur la partie supérieure de l'anode et diminue les dimensions de cette dernière, ce qui peut amener un dégagement de chlore. Il suffit de nettoyer de temps en temps l'anode. S'il y a beaucoup de plomb, ce métal se dépose à l'état de chlorure cristallisé que l'on enlève par l'eau bouillante. On peut employer l'acide sulfurique en quantité équivalente au chlorure employé ; il se forme du sulfate de plomb que l'on enlève ensuite.

Nouvel alliage métallique, par Dussau, rep. par Bert. — (Br. 255439. — 10 avril 1896. — 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouvel alliage destiné aux mécanismes pour transmission de mouvement.

Description. — Pour les pièces des mouvements ordinaires on prend :

Aluminium.	20
Antimoine	25
Zinc	65

Pour les turbines, coussinets, bagues, rondelles et autres pièces pour frottement, on fait l'alliage avec les proportions suivantes :

Aluminium	25	Cuivre rouge	10
Antimoine	15	Zinc	50

Alliages d'aluminium, par Julien, rep. par Julien et Boromé. — (Br. 255683. — 20 avril 1896. — 28 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'alliages d'aluminium obtenus avec des métaux ou métalloïdes tels que le phosphore, l'arsenic, le cobalt, le tungstène, le cuprophosphore, cuproarsenic, cuprochrome, cuprotungstène.

Description. — On prépare le cuprophosphore en fondant du cuivre et du phosphore dans la propor-

tion de 50 %. Le cuproarsenic s'obtient avec 76 % de cuivre et 25 % d'arsenic. On introduit ces alliages dans de l'aluminium de façon à obtenir un alliage contenant 1 à $\frac{15}{1\,000}$ de phosphore ou 5 à $\frac{50}{10\,000}$ d'arsenic. Pour allier l'aluminium avec le phosphore ou l'arsenic seul, on place dans un creuset de l'acide phosphorique avec du charbon, ou de l'arsenic ou ses oxydes avec du charbon, et on ajoute par-dessus l'aluminium en poudre ou en grenaille. On refond à deux reprises dans un creuset avec du charbon. Pour obtenir du cuprochrome ou du cuprotungstène, on chauffe au four électrique ces deux métaux avec du cuivre dans la proportion de 50 %, puis on fond ces alliages à l'arc voltaïque de manière à obtenir 0,20 % jusqu'à 1,5 % de tungstène ou de chrome, suivant les qualités de l'alliage à obtenir.

Brevet d'addition du 6 mars 1896. — 17 août 1896.

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'aciers spéciaux, ou de cobalt ou de titane.

Appareil de fusion au four électrique avec dispositif réfrigérant, par Société anonyme pour l'Industrie de l'aluminium, rep. par Blétry. — (Br. 255705. — 20 avril 1896. — 30 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Dans la décomposition électrique des matières difficilement fusibles, à cause de la haute température développée, il y a destruction rapide des parties non réfractaires exposées à la chaleur. Le présent brevet a pour objet de parer à ces inconvénients en faisant circuler un courant d'eau froide ou autre agent de refroidissement, dans des canaux réservés dans les montures des électrodes, dans les supports et dans l'électrode du fond.

Traitement chimique des minerais, cendres, résidus de toutes sortes de matières contenant du zinc, par Lagelin ingénieur et Fœki publiciste, 9 rue Drouot (Paris). — (Br. 255725. — 21 avril 1896. — 31 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à établir : 1°) Trois réservoirs successifs, appelés batterie, en ciment ou tout autre matière avec revêtement intérieur en plomb ou de tout autre corps inaltérable aux acides. Ces réservoirs sont placés en gradins à la suite les uns des autres ; 2°) dans l'emploi d'acide que l'on met dans le premier réservoir où se fait la première opération qui consiste en un traitement par l'acide sulfurique ; 3°) à faire écouler la matière dans le deuxième réservoir dans lequel on verse une certaine quantité de chlorure de calcium et d'ammoniaque liquide ; 4°) à séparer les différents liquides par transvasement dans le troisième réservoir où l'on verse un lait de chaux et de l'ammoniaque. On obtient ainsi de l'oxyde de zinc.

Procédé d'alliage de l'aluminium produisant un métal d'une résistance dynamométrique graduellement plus élevée, ou d'une malléabilité variée, et apte à se souder ou à se braser, ainsi que pour l'application d'un creuset d'acier et d'un fondant utiles à l'obtention du nouveau métal allié, par Coppée et Grubben-Guibert, rue Deguingand Levallois-Perret (Seine). — (Br. 256486. — 20 mai 1896. — 27 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un alliage d'aluminium consistant à fondre l'aluminium avec du potassium et du borax, et à ajouter à la matière en fusion du sulfate de potassium.

Description. — Dans un four on chauffe à 400° de l'aluminium du commerce contenu dans un creuset en acier, on chauffe 30 à 40 minutes, on ajoute un peu de borax, puis 3 à 4 grammes de potassium mêlé à du borax sur le métal liquéfié. On élimine les impuretés qui surnagent au moyen d'une écumoire ou de brins de bois. Aussitôt l'épuration faite, on ajoute au fond du creuset du sulfate de potassium ; on ne pousse pas plus le feu ; on agite le métal en fusion. Des impuretés viennent à la surface ; on les enlève, on sort ensuite le métal allié et on le coule Suivant la résistance dynamométrique, on varie les quantités de sulfate :

Pour	20	kilog	on prend sulfate	12	gr. par	kilog.	d'aluminium
—	25	»	»	15	»	»	»
—	30	»	»	20	»	»	»
—	35	»	»	25	»	»	»
—	40	»	»	30	»	»	»

Pour augmenter la malléabilité, soit par exemple pour obtenir un allongement de 17 à 19 % pour une résistance dynamométrique de 17 à 18 kilogrammes, on épure deux fois et on allie avec, au plus, 7 à 8 grammes de sulfate.

Procédé et moyens pour extraire du zinc métallique des minerais de zinc ou du zinc et du cuivre des minerais de zinc cuprifères, ou du cuivre métallique des minerais de cuivre avec obtention d'oxygène, par Burghardt et Rigg, rep. par Assi et Genès. — (Br. 256521. — 21 mai 1896. — 28 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai calciné et transformé en oxyde, par du bicarbonate, du carbonate, ou une solution d'ammoniaque. Dans ce dernier cas seulement, il ne se dégage pas d'oxygène dans l'électrolyse.

Description. — Le minerai grillé et pulvérisé est placé dans un bac ou réservoir approprié muni d'un agitateur ; on ajoute une solution de carbonate ou de bicarbonate d'ammoniaque ou de l'ammoniaque liquide. On laisse digérer en ayant soin de recouvrir la solution d'une couche d'huile minérale lourde. On décante, on sépare l'oxyde de fer qui peut se trouver en solution. Pour cela on additionne d'oxyde hydraté d'étain obtenu par l'un des procédés connus, puis on laisse précipiter le fer. On lave le précipité à l'eau, on le traite par l'acide sulfurique pour en retirer le fer. (Le fer nuit dans l'électrolyse. Le zinc se dépose au pôle positif à l'état spongieux et se redissout, tandis que celui qui se dépose au pôle négatif contient toujours du fer). Il faut séparer le fer à une température de 40°C. Pour séparer le cuivre, on trempe dans la liqueur une plaque de zinc, puis on électrolyse la solution à une température de 40° à 50°, en ayant soin de la couvrir d'une couche d'huile minérale. Il se dégage de l'oxygène au pôle positif quand on a employé du carbonate d'ammoniaque. Si on veut enlever le cuivre par électrolyse, le fer ne nuit pas ; on ne le sépare pas. Lorsqu'on veut électrolyser la solution cuivrique pour obtenir le cuivre des minerais zincifères, on traite par une liqueur alcaline additionnée de 55 à 75 grammes de zinc par litre, dissous à l'état d'oxyde.

Procédé pour la protection de la surface des corps métalliques contre les actions chimiques et atmosphériques, par POLITZER, rep. par SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES INVENTIONS MODERNES. — (Br. 255569. — 22 mai 1896. — 1er septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir la surface métallique d'une couche d'huile siccative, puis à soumettre pendant une demi-heure à une heure à une température de 200° à 350° C.

Procédé d'extraction de l'aluminium par hydroélectrolyse du chlorure hydraté de ce métal, par BASSET. — (Br. 256836. — 1er juin 1896. — 11 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'alcool à la solution aqueuse de chlorure d'aluminium hydraté pour empêcher l'oxydation de l'aluminium à mesure de sa libération et en favoriser le dépôt électrolytique. — On emploie comme électrodes du zinc aussi bien pour la cathode acceptrice que pour l'anode destructrice. — Comme liquide conducteur, on se sert de chlorure de calcium avec addition immédiate et progressive de chaux hydratée en proportion convenable pour détruire le chlorure de zinc à mesure de sa formation. — Le vase à électrolyse a trois compartiments constituées par des cloisons poreuses. La cathode en zinc très mince est placée dans le compartiment du milieu et les anodes en zinc plus épais dans les compartiments latéraux. Ces deux anodes sont réunies en quantité. On établit le contact, on verse le chlorure d'aluminium hydraté en solution contenant un demi volume environ de phlegmes alcooliques à 50° dans le compartiment cathodique. Dans les compartiments latéraux, on place le chlorure de zinc avec la chaux en suspension. Le courant est de 1 à 2 volts et de 3 à 5 ampères.

Nouveaux alliages métalliques, par COTHIAS, rep. par BERT. — (Br. 256852. — 2 juin 1896. — 11 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de nouveaux alliages métalliques constitués par du cuivre, du zinc, de l'étain, du plomb et de l'aluminium.

Description. — Voici la composition de ces alliages :

Cuivre	160	180	80	40	40
Etain	50	150	190	200	80
Zinc	750	660	500	360	»
Plomb	40	»	»	»	»
Aluminium	»	10	230	400	880

Fondre le cuivre et l'étain, ajouter le zinc, laisser refroidir jusqu'à état pâteux, puis ajouter l'aluminium. Chauffer à très haute température pour faciliter l'opération, ajouter au cours de la dernière manipulation 1000 grammes de chlorure d'ammonium pour 10 kilogrammes d'alliage. Ces alliages sont fusibles au-dessous de 800°.

Méthode d'extraction du magnésium, par BASSET, rep. par BLÉTRY. — (Br. 256931. — 3 juin 1896. — 16 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Emploi du zinc pulvérisé ou en grenaille pour réduire le sulfure de magnésium, emploi du charbon par couches, et purification du métal en une seule opération, en présence de sulfure en excès. Les procédés Bussy, Brumer, Deville, Caron et Richard, ont été abandonnés pour celui de Petitjean dont ce brevet n'est qu'une modification. Petitjean emploie la limaille de fer comme agent réducteur.

Description. — On prend du sulfure de magnésium bien sec et pur, on le place dans un creuset brasqué soit en mélange, soit par couches alternatives avec un équivalent de zinc. Le sulfure est mis au fond du creuset, puis le zinc, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le creuset soit plein aux 4/5 ; recouvrir de charbon et tasser modérément. Chauffer avec modération au bon rouge. Après avoir bien luté le couvercle, maintenir la température une heure ; retirer le creuset, laisser refroidir. La masse contient du sulfure de zinc, du zinc, un peu de sulfure de magnésium et du magnésium fondu. On peut opérer dans un four coulant. La masse est traitée par l'eau froide. Les globules métalliques sont refondus sous du charbon avec un léger excès de sulfure magnésien pour éliminer le reste du zinc. Ensuite on refond encore avec du fluorure de calcium, ou tout autre fondant sous une couche de charbon. Enfin on distille dans un cylindre en terre magnésienne très réfractaire, brasqué avec du charbon ou de la plombagine lavée. On distille en présence de l'hydrogène ou d'un hydrocarbure.

Perfectionnements dans la fusion du chrome et métaux similaires, ainsi que dans la fabrication de leurs alliages avec les métaux usuels, par SOCIÉTÉ dite : THE ELECTRO-METALLURGICAL COMPANY LIMITED, rep. par THIRION et BONNET. — (Br. 256942. — 4 juin 1896. — 16 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé perfectionné de fusion du chrome, du molybdène, du tungstène, de l'uranium ou des alliages de ces métaux, soit entre eux, soit avec le chrome, ainsi que dans la fabrication de leurs alliages avec les métaux usuels. Ce procédé consiste à brasquer le creuset dans lequel doit avoir lieu la fusion ou se faire l'alliage, avec de l'oxyde du métal correspondant (chrome, tungstène, molybdène, etc.)

Description. — Pour obtenir la brasque qui, en somme, fait l'objet de ce brevet, on fait fondre du borax, de la cryolithe, du fluorure de calcium, du chlorure de sodium, ou un mélange de ces divers sels. On additionne de l'oxyde du métal à fondre ou à allier, et on enduit avec cette masse fondue la paroi intérieure du creuset à brasquer, et cela, par tous les moyens appropriés.

Perfectionnements dans la fabrication des alliages, par SOCIÉTÉ dite : THE ELECTRO-METALLURGICAL COMPANY LIMITED, rep. par THIRION et BONNET. — (Br. 256944. — 4 juin 1896. — 16 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de préserver de l'oxydation, le chrome, le tungstène, le molybdène, l'uranium etc., et leurs alliages au moment de leur introduction dans les métaux fondus, au moyen d'un fondant (borax, cryolithe, fluorure, etc.,) entourant ces métaux de façon à les préserver du contact de l'air, à éliminer en outre la petite quantité d'oxyde qui aurait pu se former. Le fondant peut être utilisé : 1°) en disposant au fond du creuset des quantités voulues de chrome par exemple, et au-

dessus desquelles on jette la quantité nécessaire de fondant pour couvrir complétement le métal, et en ajoutant ensuite dans le creuset la masse qu'il faut de métal à allier, alors que le fondant a été rendu liquide par la chaleur, de façon à recouvrir complètement les métaux qu'il s'agit de préserver de l'oxydation (chrome etc.)

2° En recouvrant au préalable le métal à garantir d'une couche de fondant résolidifié par refroidissement, et en introduisant dans le métal fondu le chrome ainsi préservé.

3°) En commençant à fondre le métal qu'il s'agit d'allier (fer, aluminium etc.) puis le recouvrant après qu'il est fondu d'une couche d'un fondant quelconque, et ajoutant ensuite au métal, ainsi recouvert par le fondant, le chrome qui est préservé de l'oxydation, au moment de son contact avec le métal fondu, par la couche de fondant qui l'entoure.

Perfectionnements aux dépôts galvaniques des métaux, par Graham, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 256968. — 3 juin 1896. — 17 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Méthode pour déposer électrolytiquement des couches métalliques en faisant couler l'électrolyte rapidement à travers des tubes ou des augets, ou en le lançant sous forme de jets sur la surface entière de la cathode, et par l'emploi de bandes placées sur les bords de la cathode, de manière à empêcher la formation de croissances irrégulières. Le dépôt électrolytique peut être produit sous forme de fils, lames, feuilles, ou de tubes, sur une matrice ou conducteur, sur lequel on peut couler rapidement l'électrolyte.

Procédé économique de fabrication par électrolyse et voie humide des métaux et de leurs alliages, par Marius, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 256989. — 6 juin 1896. — 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'extraire de leurs sels, par voie électrolytique et humide, les différents métaux, à l'état simple ou à l'état d'alliage, soit sous forme compacte, soit en couches superficielles, soit sur le même métal, soit sur d'autres métaux ou des alliages, soit encore sur des surfaces conductrices quelconques.

Description. — Au métal à décomposer on ajoute un alcali (soude, potasse ou ammoniaque), ou bien leur mélange, dans la proportion de la moitié ou du quart du métal contenu dans la solution à électrolyser ; on ajoute encore la même proportion d'un acide carbonique ou d'acide borique. Si le bain est constitué pour des alliages, on fait des mélanges de sels des métaux à allier. Les anodes sont en charbon, les cathodes sont formées du métal ou de l'alliage à fabriquer, ou d'une substance que l'on peut séparer de l'alliage ou du métal.

Procédé pour la fabrication de poudres métalliques à grains sphériques aplatis, par Société Française pour la pulvérisation des métaux, rep. par De Mestral. — (Br. 256996. — 6 juin 1896. 21 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de pulvérisation des métaux consistant à réduire les métaux en poudre fine à grains sphériques qu'on fait passer ensuite entre les rouleaux d'un laminoir pour les rendre aplatis et brillants, les rouleaux étant mus avec une vitesse inégale.

Nouveau système de galvanoplastie de l'aluminium, par De Méritens et Langaudin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 257378. — 19 juin 1896. — 20 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'empêcher la formation du courant secondaire qui se forme entre le cuivre et l'aluminium qui doit se déposer et empêcher l'adhérence.

Description. — On réalise ce procédé en constituant au pôle positif une anode formée de cuivre et d'aluminium. La plaque d'aluminium à cuivrer est placée à égale distance des deux éléments ainsi formés au pôle positif.

Perfectionnement dans les procédés de traitement des composés ou des minerais de zinc, par Société dite : Sulphide Corporation Aschrofts Process Limited. — (Br. 257638. — 27 juin 1896. — 16 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à empêcher la formation de dépôt de zinc irrégulier et spongieux durant l'électro-précipitation de ce métal, en faisant dissoudre dans une solution contenant du zinc, une certaine quantité d'oxyde de zinc. On peut employer le sulfate ou le chlorure de zinc que l'on obtient par la méthode de Aschkroft, consistant à lessiver une portion du minerai grillé, à traiter avec une solution de sel ferrique, puis à ajouter à cette solution de l'oxyde de zinc obtenu avec une autre partie du minerai par le procédé Hampel ou Schnabel.

Nouvel alliage métallique et sa fabrication, par Woolf Hutchinson, rep. par Blétry (Br. 257438. 20 juin 1896. — 9 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouvel alliage de cuivre, nickel, zinc et antimoine.

Description. — On prend :

Cuivre	19 kil.	Régule d'antimoine	115 grammes
Nickel mélangé	9 kil.	Fondant de cuivre	230 grammes
Zinc	13 kil.		

Le cuivre employé est le cuivre pur B. S. Ce nickel mélangé est constitué par cuivre B. S. 1 p., nickel pur 1 p. ; le fondant est composé de sel commun 250 grammes, borax 225 et sel Enixon 675.

Perfectionnement apporté à la soudure ou brasure des métaux et particulièrement applicable aux alliages d'aluminium, par Ellis, rep. par Blétry. — (Br. 257855. — 6 juillet 1896. — 26 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de soudure ou brasure de métaux et plus spécialement des alliages d'aluminium consistant à chauffer les métaux à souder et à y ajouter une brasure particulière.

Description. — On chauffe d'abord les métaux ou alliages sur les parties à souder jusque près du

point de fusion de la surface, ou du blanc soudant de l'alliage d'aluminium, sans toutefois atteindre réellement le point de fusion. On applique alors la brasure suivante :

Aluminium	1 partie	Cuivre	1/2 partie
Etain	4,3 parties	Zinc	1/2 partie

Procédé et appareil perfectionnés pour la désagrégation du quartz et autres minéraux, par Gutensohn, rep. par Chassevent. — (Br. 258085. — 13 juillet 1896. — 13 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à étonner les minéraux après chauffage dans une cornue sans mélanger au combustible.

EXPLOITATION DES MINES ET MINIÈRES

Méthode et appareil pour reconnaître et indiquer la présence du grisou ou autres gaz délétères dans l'atmosphère des mines ou autres endroits, par Ludwig Mayer à Londres et Busch, rep. par Casalonga. — (Br. 258047. — 13 juillet 1896. — 30 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire produire par les gaz, au moyen d'une batterie à gaz, de l'électricité statique et à utiliser celle-ci pour actionner ou régler des moyens ou appareils à signal visible ou audible ou tous les deux à la fois, de façon à indiquer un changement dans la constitution de l'atmosphère où la batterie à gaz est placée.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Perfectionnement dans la fabrication d'explosifs de sûreté, par Pierre et Pottgiesser, rep. par Matray — (Br. 255296. — 3 avril 1896. — 15 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Nouvel explosif de sûreté composé de nitrate d'ammoniaque, de nitrate d'aniline et d'un peroxyde.

Description. — Mêler dans un moulin à droguer 93 p. de nitrate d'ammoniaque en poudre très fine, 5 p. de nitrate d'aniline ; mélanger intimement, puis ajouter 2 p. de peroxyde de manganèse, de plomb ou de chrome en poudre.

Nouvel explosif, par Hawkins, rep. par Blétry. — (Br. 255802. — 22 avril 1896. — 3 août 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'un explosif, composé de bichromate de potasse, de chlorate de la même base et de pulpe ou pâte de bois, farine, noir de fumée et sucre.

Description. — On prend :

Bichromate de potasse	1 à 4 parties	Chlorate de potasse	32 parties
Sucre	16 parties	Pulpe ou pâte de bois, farine, noir de fumée	1 à 2 parties

On peut mélanger le chlorate de potasse avec les autres ingrédients, puis y ajouter le bichromate tel quel ou bien dissous dans son poids d'eau.

Nouvel explosif de grande puissance de projection et manière de le préparer, par Geserick, rep. par Gudmann. — (Br. 255826. — 24 avril 1896. — 5 août 1896.)

Objet du brevet. — Explosif constitué par un mélange de nitronaphtaline, de m-dinitrobenzine, de naphtaline chlorée, de fulmi-coton et nitrate d'ammonium.

Description. — On prend :

Nitronaphtaline (fusible à 61°)	0,50 %	Coton collodion	1
Dinitrobenzol	7, 5	Nitrate d'ammonium	88,65
Naphtaline chlorée	2, 3		

On chauffe la nitronaphtaline et la nitrobenzine à 35°, on ajoute la naphtaline chlorée, puis le collodion, et enfin le nitrate d'ammonium. Cet explosif s'enflamme facilement avec cartouche amorce n° 3.

Nouveaux explosifs de sûreté, par Kelbetz, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 257309. — 17 juin 1896. — 30 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nouveaux explosifs de sûreté consistant à mélanger du nitrate d'ammonium avec des acides gras à équivalent élevé tels que les acides stéarique, palmitique, oléique, ou avec de leurs sels métalliques (savons) avec ou sans addition de faibles quantités de charbon.

Description. — Exemple : On prend :

I		II	
Sel de chaux d'acide gras	6 %	Nitrate d'ammonium	100 p.
Nitrate d'ammonium	94 %	Acides gras ou savons	1 à 20 p.
		Charbon	5 p.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Procédé pour reporter sur des objets à surface vitreuse ou lisse, des décalqués qui doivent être soumis à la cuisson, par Wachter et Nordmann, rep. par Assi et Genès. — (Br. 255775. — 22 avril 1896. — 1er août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imbiber le derrière du décalque qui a été appliqué contre la surface à décorer avec un mélange d'essence de clous de girofles et d'eau phéniquée, dans le but de permettre un report régulier et sans défaut de la couche de couleur, ainsi qu'une cuisson complète de cette couche.

Description. — Le décalque est imprégné avec le mélange suivant :

Essence de girofle	1 p.	Eau phéniquée à 5 %	40 p.

Procédé permettant d'appliquer par voie galvanique une couche de métal sur l'argent des glaces, par Schwabe, rep. par Chassevent. — (Br. 256148. — 6 mai 1896. — 13 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but, dans le cuivrage des couches d'argent obtenues par réduction d'une couche d'argent sur du verre ou autres corps transparents, d'éviter l'écaillement qui se produit pendant l'opération.

Description. — Pour cela, il suffit d'ajouter au bain de métallisation galvanique qui peut être constitué, par exemple, par une solution de cuivre, or, etc., et en général, par une solution de métal à employer pour le revêtement galvanique, une quantité suffisante du liquide qui sert à l'argenture, ou des sels dont ce bain est constitué, ou bien encore des substances à effet analogue. Les quantités respectives sont à déterminer par un essai préalable.

Procédé de production d'un fond uniforme d'argent pour émaux, par Schirm et Silbermann, rep. par Nauhardt. — (Br. 257236. — 15 juin 1896. — 28 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de production de fond d'argent sur des surfaces de certaine dimension, servant de fond aux émaux, sur des plaques en matière qui ne se déforme pas dans les températures élevées et ne se dilate que très peu ; procédé caractérisé en ce que la feuille d'argent est perforée par la compression sur un tissu métallique ou sur un autre support à mailles ou à granulations et fondue ensuite sur une plaque émaillée en fonte de fer.

Description. — On fixe un fond d'émail sur les plaqués de fonte, ensuite on l'enduit d'un liant (de la gomme, de l'huile consistante, etc.) et quand ce liant est bien pris, on presse dessus la feuille d'argent préparée de la manière suivante.

La feuille d'argent est placée entre un tissu métallique très fin et une plaque de caoutchouc épaisse, et le tout est introduit dans une presse et fortement comprimé. La plaque de caoutchouc presse ainsi la feuille d'argent contre la maille du tissu métallique et la couvre d'un très grand nombre de petites déchirures très fines.

Quand on fait fondre la feuille d'argent, le liant se décompose et les gaz passent à travers les déchirures. Ainsi la feuille fond sans boursoufflures et sans soulèvement, en une surface avec granulations correspondant aux mailles du tissu métallique. Les granulations donnent à la surface un bel éclat qui convient pour la pose des émaux transparents.

Procédé de fabrication du verre de sulfate, par Gœrisch à Dresde (Saxe), rep. par Matray. — (Br. 257393. — 19 juin 1896. — 5 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de verre au sulfate, consistant à employer des substances organiques à forte teneur en hydrogène disponible, liquides ou fusibles à une température plus basse que le sulfate.

Email stannifère, par Rosselot à Givors. — (Br. 257371. — 20 juin 1896. — 2 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un émail stannifère au moyen de cristal de Baccarat, de pegmatite, carbonate de plomb, acide stannique, et nitrate de cobalt.

Description. — Voici les proportions de diverses substances qui entrent dans la composition de cet émail :

Cristal de Baccarat	25 kil.	Acide stannique	50 kil.
Pegmatite de Limoges.	24 kil.	Nitrate de cobalt	8 gr.
Carbonate de plomb	16 kil.		

PHOTOGRAPHIE

Transformation directe sans report de négatif, et dispositif photographique en relief à l'usage et pour la réalisation de buts industriels et artistiques, par Magnus, rep. par Matray. — (Br. 255580. — 15 avril 1896. — 25 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre sous le négatif de la gélatine chromée qui, après une impression suffisante est placée dans l'eau. Les parties non impressionnées se dissolvent, et le reste forme relief que l'on peut rendre conducteur ou dont on peut solidifier les bords et remplir les creux de matière solide.

Procédé nouveau de préparation de pellicules à images positives employées dans les appareils de projection reproduisant le sujet en vue de donner du relief aux images projetées, par Joly, rep, par Thirion. — (Br. 256389. — 15 mai 1896. — 24 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à impressionner la pellicule positive successivement avec deux négatifs obtenus stéréoscopiquement en ayant soin : 1°) de réduire de moitié l'intensité de chaque impression ; 2° de faire coïncider exactement les couches à chaque impression, de façon à obtenir la superposition exacte des images.

Procédé de coloration partielle ou totale et d'ornementation en brun des objets en métal, porcelaine, etc., par Haüsermann, fabricant à Vienne (Autriche), rep. par Boromé et Julien — (Br. 257943. — 9 juillet 1896. — 28 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir les objets préalablement d'une couche de colle chromique, à les exposer à la lumière, et à les chauffer modérément à une température de 300°-400°.

Description. — La composition chromique est constituée par 100 centimètres cubes d'eau distillée, 60 à 80 grammes de colle de poisson, 3,3 de bichromate d'ammoniaque, 1,3 d'alun de chrome, 47 centimètres cubes d'ammoniaque à 0,914 de densité, 47 centimètres cubes d'alcool.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Préparation de composés albuminoïdes nouveaux, solubles à l'eau et incoagulables par l'ébullition, Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s.-M — (Br. allemand F, n° 8872. — 19 février 1896. — 21 janvier 1897.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de composés albuminoïdes nouveaux, solubles à l'eau et incoagulables par l'ébullition, consistant à traiter l'albumine dissoute dans l'eau par l'aldéhyde formique, dont on enlève ensuite l'excès, puis à évaporer la liqueur à siccité, à température modérée.

2° Application du procédé du § 1 au traitement de l'albumine des œufs, du sérum du sang et du petit lait.

Description. — A 4 kilogrammes d'albumine d'œufs, on ajoute 25 grammes d'aldéhyde formique à 40 °/₀. On laisse en contact pendant quelque temps, puis on étend d'eau et porte à l'ébullition, au besoin, en remplaçant l'eau évaporée, jusqu'à ce que l'excès de l'aldéhyde ait disparu. On filtre et concentre à consistance voulue ou même évapore à sec à température moyenne.

La solution du nouveau composé albuminoïde ainsi obtenu, présente les caractères suivants :

L'addition d'un acide insolubilise le composé qui se redissout dans un excès d'eau. La soude carbonatée ou l'ammoniaque ne la troublent pas L'alcool fort donne un précipité qui se dissout sans résidu dans l'eau ; il en est de même avec l'acétone. L'évaporation à sec, au bain-marie, à la pression ordinaire, semble modifier la combinaison, car elle devient à peu près insoluble dans l'eau.

La solution du nouvel albuminoïde que nous appelons *protogène*, est de couleur jaunâtre, limpide ; elle dévie à gauche la lumière polarisée et donne la réaction du biuret et celle de la xanthoprotéïne. L'acide acétique donne un précipité qui se redissout dans un excès de réactif ; le ferrocyanure précipite aussi. On n'observe aucune réduction avec le nitrate d'argent ammoniacal. Le produit sec est une masse jaunâtre pulvérisable, qui se dissout lentement dans l'eau froide, et rapidement dans l'eau bouillante.

Procédé d'extraction de composés iodés des éponges, laminaires, fucus et autres plantes analogues. Farbenfabriken, Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand F, n° 9103. — 21 mai 1896. — 25 janvier 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé pour isoler des composés iodés, physiologiquement actifs, des éponges, laminaires, fucus et autres végétaux analogues, consistant :

a) A traiter ces végétaux par des acides étendus qui laissent la substance active et solubilisent d'autres composés.

b) A dissoudre la substance active par les alcalis dilués, et à la précipiter de cette solution par un acide.

2° Purification de la substance séparée par les procédés indiqués au § 1, par extraction au moyen de solvants comme l'alcool, où la substance active est peu soluble ou insoluble, ou par des redissolutions et précipitations successives au moyen d'alcalis étendus et d'acides.

Description. — Exemple I : On chauffe pendant quinze à trente heures 5 kilogrammes d'éponges ordinaires avec 20 à 30 kilogrammes d'acide sulfurique étendu au 1/20. On filtre après refroidissement. Le résidu est repris par la soude très étendue (1 à 2 °/₀), qui dissout la substance active ; on filtre et précipite par un acide étendu, lave à l'eau et sèche.

Exemple II : On porte peu à peu dans 25 litres de soude caustique à 30 °/₀ chaude, 5 kilogrammes d'éponges brutes, et maintient pendant quinze à vingt heures à 100° On filtre après refroidissement. L'acide sulfurique déplace de cette liqueur le produit iodé actif.

Procédé de préparation d'un sérum anti-tuberculeux. Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand S. Q. 9313. — 3 février 1896. — 25 janvier 1897.)

Objets du brevet. — 1° Emploi de tuberculine débarrassée de glycérine par l'immunisation d'animaux dont le sérum du sang devient actif contre la tuberculose.

2° Emploi combiné de tuberculine exempte de glycérine et de cultures de bacilles tuberculeux stérilisées pour l'objet indiqué au § 1.

3° Combinaison des procédés des §§ 1 et 2, avec un traitement préalable des animaux à immuniser par la tuberculine glycérinée.

Description. — Le traitement préalable consiste à injecter dans le cou des tauraillons, 2 centimètres cubes de tuberculine obtenue en cultivant les bacilles tuberculeux des poumons de l'homme dans un bouillon constitué par le sérum du sang de jeunes ruminants. Ce bouillon est composé de :

Peptone	13 grammes	Glycérine	15 grammes
Chlorure de sodium	6 grammes	Sérum stérilisé	100 cc.
Eau Q. S. pour faire	1000 cc.		

On maintient cette culture pendant deux mois environ dans une étuve chauffée à 41°C, puis on tue les bacilles par la chaleur et l'on concentre environ au 1/10 du volume primitif. On passe au filtre Chamberland et réduit encore à moitié.

La tuberculine ainsi obtenue est purifiée par le procédé suivant :

On en chauffe 500 centimètres cubes à 80°, dans un vase de 1.500 centimètres cubes environ de capacité et traite par 700 centimètres cubes d'alcool à 90 °/₀ contenant 0,5 °/₀ de phénol. Il se forme un précipité qu'on sépare par décantation et qu'on met à digérer à 40°C. pendant douze heures environ, avec

de l'alcool à 60 %, contenant 1.5 % de sel ammoniac, en agitant de temps à autre. On laisse ensuite reposer durant une nouvelle période de douze heures, décante la liqueur claire et reçoit le précipité sur filtre. On lave avec un mélange de :

Alcool éthylique.	3 parties	Chloroforme	1 partie
Benzine.	1 partie	Alcool amylique	1/2 partie

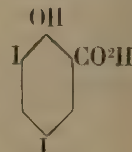
et sèche dans un exsiccateur sur acide sulfurique.

L'animal qui a reçu la première injection indiquée plus haut est traité à quarante-huit heures d'intervalle par 15 milligrammes, puis par 25 milligrammes de ce produit.

Finalement, on emploie une injection encore plus active obtenue de la manière suivante : Le bouillon infecté de bacilles tuberculeux et abandonné pendant quinze jours dans la couveuse à 40°C, est stérilisé par une ébullition de deux heures à feu direct, avec interposition d'une toile métallique ; on le rend homogène par un travail à la molette ou un passage au mortier d'agate. On en injecte de 7 à 10 centimètres cubes.

Les animaux ainsi traités peuvent fournir, après trois à quatre semaines, de 1/2 à 3/4 de litres de sang (extrait de la jugulaire). Après coagulation, on en isole le sérum qu'on passe au filtre Chamberland et que l'on conserve, après addition, de 0,4 % de phénol, en flacons stérilisés.

Procédé de préparation de chlorures d'acides salicyliques substitués. Addition au brevet n° 89596 (A n° 4460). — « ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION », Berlin. — (Br. allemand A, 4929. — 1er octobre 1896. — 28 janvier 1897.)



Objet du brevet. — Application du procédé du brevet principal n° 89596, à la préparation du chlorure de l'acide di-iodosalicylique (1 : 2 : 3 : 5.)

Description. — On met en contact dans de la ligroïne chauffée à 40°C environ :

Acide di-iodosalicylique.	10 parties	Pentachlorure de phosphore.	6 parties

On chauffe au bain-marie, avec réfrigérant à reflux, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on recueille la plus grande partie du chlorure di-iodosalicylique resté non dissous. En refroidissant fortement le liquide-mère, on en fait cristalliser encore un peu du même chlorure On purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole. Le produit se présente alors en petits aggrégats cristallins, formés d'aiguilles fondant à 97-98°C.

Préparation d'une base au moyen de la p-phénétidine et de l'aldéhyde formique. Dr CARL GOLDSCHMIDT, à Francfort s/M. — (Br. allemand G, n° 10952. — 27 octobre 1896. — 28 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une base au moyen de la p-phénétidine et d'un excès d'aldéhyde formique, consistant à faire agir ces deux composés l'un sur l'autre, en solution chlorhydrique, à la température ordinaire, et à déplacer la base formée par la soude caustique.

Description.— On fait digérer pendant quarante-huit heures une solution chlorhydrique concentrée de :

Paraphénétidine	10 kil.	Aldéhyde formique à 40 %.	30 kil.

Il se sépare peu à peu un composé cristallin rougeâtre que l'on recueille sur filtre à vide et purifie par deux cristallisations dans l'eau chaude. Il se présente alors en aiguilles blanches fondant à 193°C. C'est le chlorhydrate d'une base que l'on isole en la déplaçant par la soude caustique et purifie par cristallisation dans l'alcool.

Procédé de préparation des dérivés éthylique, butylique et amylique de la pyrocatéchine. Addition au brevet n° 78910 (M. n° 10491). — (Br. allemand M, 13322. — 20 octobre 1896. — 1er février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des éthers mono-alcoylés de la pyrocatéchine, et notamment des éthers éthylique, butylique et amylique, au moyen des éthers dialcoylés, consistant à soumettre ceux-ci au même traitement qui, d'après le brevet principal, n° 78910, conduit au guayacol en partant du vératrol.

Description. — Se reporter au brevet principal.

Procédé de préparation d'un produit de condensation de l'aldéhyde protocatéchique et de la p-phénétidine. Addition au brevet n° 91171 (G. n° 10589), Dr CARL GOLDSCHMIDT, à Francfort s/M. — (Br. allemand G, n° 10999. — 14 novembre 1896. — 8 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit de condensation de l'aldéhyde protocatéchique et de la p-phénétidine consistant à chauffer un mélange de ces constituants à la température d'environ 120°C.

Description. — On chauffe au bain d'huile à 120°, poids égaux des deux constituants, verse le produit de la réaction dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, recueille sur filtre et lave à l'eau.

Après deux cristallisations dans l'eau bouillante, le produit fond à 220° en se décomposant en partie. Il est en poudre cristalline, jaune, contenant $2H^2O$ de cristallisation, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Produits de condensation de l'éther diméthylique de l'aldéhyde protocatéchique et de l'acide opianique avec la p-phénétidine. Addition au brevet n° 91171 (G. n° 10589), Dr C. GOLDSCHMIDT, à Francfort s/M. — (Br. allemand G, n° 11027. — 25 novembre 1896. — 8 février 1897.

Objet du brevet. — Procédé de préparation de produits de condensation de l'aldéhyde protocatéchique ou de l'acide opianique avec la p-phénétidine consistant à chauffer un mélange des constituants à 110°-120°C.

Description. — Dans le procédé décrit au brevet principal, on peut remplacer la vanilline par la mé-

thylvanilline ou son acide métacarbonique, l'acide opianique. On obtient ainsi des combinaisons qui, à côté de propriétés antipyrétiques, jouissent de propriétés hypnotiques très marquées.

Pour préparer la méthylvanilline paraphénétidine, on chauffe à 110° environ :

Méthylvanilline.	16 kg. 600	Paraphénétidine	13 kg. 700

On verse le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique concentré et purifie par cristallisation dans l'eau. Le produit pur est en poudre jaune, insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'eau et l'alcool, fondant à 210°. Il contient deux molécules d'eau de cristallisation.

Le dérivé correspondant de l'acide opianique s'obtient de même avec :

Acide opianique.	21 kil.	Paraphénétidine	13 kil. 700

On verse le produit dans l'acide acétique étendu et purifie par cristallisation dans la benzine. Il est en poudre cristalline, blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des véhicules organiques, fondant à 175°C.

Procédé de préparation d'acétophénone-oxyquinoléines, « VEREIN CHININFABRIKEN » ZIMMER et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand V, n° 2641. — 21 mai 1896. — 8 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acétophénone-oxyquinoléines, consistant à faire agir les acétophénones halogénées sur les oxyquinoléines orto, méta ou para.

Description. — On prépare une dissolution avec :

Ortho-oxyquinoléine	15 kil.	Alcool fort.	40 kil.
Potasse caustique	6 kil.	Eau	6 kil.

Après refroidissement on ajoute une solution de :

ω-bromacétophénone.	20 kil. 500	Alcool fort	40 kil.

et l'on porte le tout à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, pendant plusieurs heures. La réaction est exprimée par :



$$C^9H^6AzONa + CH^2BrCOC^6H^5 = C^9H^6AzOCH^2COC^6H^5 + NaBr.$$

En étendant le produit de la réaction avec de l'eau, le condensat se sépare à l'état d'huile qui se concrète après quelque temps ; on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

L'acétophénone-o-oxyquinoléine est en fines aiguilles blanches fondant à 130°C. Elle est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, moins dans l'éther, la benzine ou l'éther de pétrole, presque insoluble dans l'eau. C'est une base donnant, avec les acides, des sels bien caractérisés, notamment un sulfate acide qui cristallise en milieu alcoolique en aiguilles blanches.

Les isomères m et p-quinoléiques s'obtiennent dans des conditions analogues.

Procédé de préparation de la codéine. « FARBENFABRIKEN » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand F, 8279. — 8 juillet 1896. — 11 février 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de la codéine par méthylation de la morphine, au moyen du diazométhane.

Description. — Une solution éthérée de diazométhane, dont le titre est exactement connu (on le détermine éventuellement par l'iodométrie), est mise en réaction avec une quantité équimoléculaire de morphine. On peut se contenter de mettre cette base, finement pulvérisée, en suspension dans la liqueur éthérée ; mais il est préférable de l'employer en dissolution dans l'alcool méthylique ou éthylique absolu. Il se dégage par distillation de l'azote, et la liqueur se décolore. On enlève le solvant par distillation ; si la codéine qui reste ne se concrète pas d'elle-même, on l'amène à solidification en la malaxant avec un peu de lessive alcaline caustique étendue. On la purifie par les procédés connus.

Procédé de préparation d'acétosulfanilate de sodium pur, F, HOFFMANN-LAROCHE et Cie, à Bâle. (Br. allemand H, n° 18106. — 14 décembre 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet — Procédé de préparation d'acide acétosulfanilique, à l'état de sel de sodium pur, consistant à traiter le produit brut de l'acétylation du sulfanilate de sodium par un peu d'eau chaude, et à traiter la liqueur par l'alcool, ou bien à extraire préalablement ce produit brut à l'alcool, dissoudre dans l'eau chaude et précipiter finalement l'acétosulfanilate de sodium pur par l'alcool et l'éther.

Description. — On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux, pendant six à huit heures, parties égales d'acide acétique cristallisable et de sulfanilate de sodium. On enlève le plus possible l'excès d'acide acétique par distillation, au besoin avec le concours du vide et reprend le résidu par la moitié de son poids environ d'eau bouillante. On filtre à chaud et après refroidissement traite par l'alcool à 98-99 °/₀ jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité d'acétosulfanilate. On recueille sur filtre et lave à l'alcool fort.

Procédé de préparation d'albumines iodées ou bromées, contenant l'élément halogéné en combinaison stable, Dr F. ROHMANN et Dr A. LIEBRECHT, à Breslau. — (Br. allemand R, 10387. — 26 juin 1896. — 18 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de composés albuminoïdes bromés ou iodés, contenant l'élément halogéné en combinaison stable, consistant à chauffer en solution dans un acide étendu, les dérivés iodés ou bromés obtenus d'après le procédé du brevet n° 79925, en traitant des albumines par l'iode avec ou sans le concours d'alcool.

Description. — *Préparation d'iodocaséine.*

On fait bouillir au réfrigérant à reflux :

Caséine	1 kil.
Alcool à 70 °/₀	10 kil.
Iode	0 gr. 260

Au bout de quelque temps tout est dissous. En étendant d'eau et ajoutant quelque peu d'acide, on précipite le dérivé iodé de la caséine en flocons bruns qu'on recueille sur filtre, lave à l'alcool d'abord, puis à l'éther, et sèche à la température ordinaire.

Préparation de bromocaséine. — On opère comme précédemment avec les mêmes proportions de caséine et d'alcool à 70 °/₀ et 500 grammes de brome. La combinaison s'opère avec dégagement de chaleur. On ajoute de l'eau lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther,et sèche à basse température.

Si l'on traite ces produits ou les dérivés iodés obtenus d'après les indications du brevet n° 79926 par un acide dilué, à chaud, on les transforme en composés de la nature des albumoses que nous dénommons *halogénalbumoses*.

Pour préparer l'*iodocaséose*, par exemple, nous chauffons pendant trois heures au bain-marie :

Iodocaséine	1 kil.
Acide sulfurique	1 kil.
Eau	10 kil.

Une partie du produit se dissout, mais la majeure partie demeure insoluble, à l'état de masse foncée. Après refroidissement et filtration, on reprend cette dernière par une solution alcaline d'où on la déplace de nouveau par un acide ; on extrait ce précipité par l'alcool à 70 °/₀ chaud ; l'iodocaséose se dissout et se sépare par le refroidissement sous forme d'un volumineux précipité jaunâtre. On reprend plusieurs fois ce traitement par l'alcool et finalement lave à l'alcool fort et à l'éther pour sécher à la température ordinaire. L'iodocaséose traitée dans un verre de montre par l'acide sulfurique doucement chauffé dégage des vapeurs d'iode.

Procédé pour obtenir le camphre en poudre. Addition au brevet 87614. — W. Schmidt, à New-York. — (Br. allemand Sch. 11647. — 5 juin 1896. — 18 février 1897.)

Objet du brevet. — Pour pulvériser le camphre d'après le procédé du brevet 87694, on peut remplacer la benzine bouillant à 80°C par d'autres solvants analogues du camphre, non miscibles à l'eau, dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C.

Description. — Au lieu de benzine, on peut employer, pour le but proposé, des hydrocarbures du goudron de houille, des pétroles de naphtes, etc., ou encore du sulfure de carbone ou du chloroforme. Attendons-nous à un prochain brevet additionnel, indiquant pour le même objet le tétrachlorure de carbone.

Procédé de condensation d'aldéhydes avec des composés contenant le groupe méthylène entre des radicaux électronégatifs. Dr E. Knoevenagel, à Heidelberg. — (Br. allemand K, n° 13092. — 22 juillet 1895. — 18 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé pour condenser molécules égales d'une aldéhyde avec un corps contenant un groupe méthylène entre deux radicaux négatifs, avec le concours d'une amine primaire ou secondaire, de manière que l'oxygène aldéhydique se combine avec les deux atomes d'hydrogène du méthylène avec séparation d'eau et formation d'une chaîne hydrocarbonée.

Description. — 1° *Condensation avec une base primaire. Ether citrylidènemalonique.* On mélange ;

Citral	1520 gr.	Ether malonique	1600 gr.
Ethylamine	30 à 50 gr.		

La condensation s'effectue à la température ordinaire. On enlève l'éthylamine par des lavages à l'eau et à l'acide étendu et rectifie le produit dans le vide.

2° *Condensation avec une amine secondaire.* On mélange en refroidissant fortement :

Ether acétylacétique	1300 gr.	Aldéhyde acétique	440 gr.
Pipéridine (ou autre base secondaire)	20 gr.		

La condensation achevée, on lave à l'eau et à l'acide étendu.

Le produit de condensation, l'éther éthylidènacétylacétique distille sous 20 millimètres de pression entre 105 et 108° C.

Procédé de préparation de l'acide o-oxyphénonoxacétique, Dr Leonhard Lederer à Munich. — (Br. allemand L n° 10182. — 25 février 1896. — 18 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide o-oxyphénonoxacétique consistant à chauffer l'acide guayacoxacétique avec un acide ou un alcali dilué.

Description. — On chauffe pendant deux heures en autoclave à 210-220° :

Acide guayacoxacétique	3 parties	Acide sulfurique au 1/10	10 parties

On étend le produit de la réaction avec beaucoup d'eau : il se sépare quelques résines qu'on enlève par filtration. L'acide résultant de la saponification est extrait de la liqueur au moyen de l'éther. Ce solvant abandonne par évaporation une poudre cristalline faiblement colorée en jaune. On purifie l'acide o-oxyphénonoxacétique par extraction à la benzine chaude et recristallisation dans l'eau.

La saponification alcaline s'opère sous l'action de la soude fondante (deux parties de soude solide et un peu d'eau pour une partie d'acide guayacoxacétique). On reprend le produit de la fusion par l'eau, acidule par SO^4H^2, et entraîne par la vapeur d'eau la petite quantité de guayacol formé par séparation du reste — CH^2CO^2H.

Procédé de préparation d'acides phénylpyrotartriques nitrés, Dr A. Reinert à Berlin. — (Br. allemand R, 10585. — 11 août 1896. — 18 février 1897).

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'acides o et p-nitrophénylpyrotartriques consistant à condenser l'o ou le p-nitrotoluène ou leurs homologues supérieurs avec des éthers oxaliques.

2° Application spéciale du procédé du § 1 à l'o et au p-nitrotoluène, à l'o-nitro-p-xylène.

Description. — A une solution d'éthylate de sodium, préparée avec :

Aclool absolu	92 grammes	Sodium	4 gr. 6

on ajoute, en refroidissant :

o-nitrotoluène	13 gr. 7	Oxalate diéthylique	14 gr. 6

On abandonne le mélange à lui-même, on le chauffe jusque vers 30°C, en bouchant le flacon pour em-

pêcher l'action de l'humidité atmosphérique. En élevant la température, on active la réaction, mais on donne naissance à une plus forte proportion de produits accessoires.

Après avoir ajouté au produit une dose d'acide chlorhydrique équivalente au sodium employé, on distille l'alcool au bain-marie ; on ajoute de l'eau et entraine par la vapeur l'o-nitrotoluène non combiné. Après refroidissement on enlève par filtration une petite quantité de résines foncées, et l'on extrait l'acide o-nitrophénylpyrotartrique par l'éther.

Cristallisé dans la benzine, cet acide est en aiguilles brillantes, légèrement jaunâtres. Oxydé par le permanganate, il fournit de l'acide o-nitrobenzoïque fondant à 147°. Le mélange chromique l'oxyde en aldéhyde o-nitrobenzoïque p. f. 45°, et acide o-nitrophénylacétique, p. f 139°. Réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique. il engendre l'acide α-indolcarbonique fondant à 203°C.

Préparation d'éthers des combinaisons de l'aldéhyde formique avec l'amidon ou les composés amylacés, décrites dans la demande de brevet C n° 6062, Dr A. Classen à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand C, n° 6273. — 30 juillet 1896. — 1er mars 1897).

Objet du brevet.— Procédé de préparation d'éthers des combinaisons aldéhydiques de l'amidon ou des substances amylacées (dextrine, gommes, composés pectiques) décrites dans la demande de brevet C n° 6062, consistant à éthérifier ces combinaisons suivant les procédés connus, ou bien à faire agir l'aldéhyde formique sur les éthers de l'amidon et de ses analogues.

Description. Exemple I. — On chauffe à 140–150° pendant quelques heures, en autoclave :

Amidon formaldéhyde	1 partie	Anhydride acétique	3 parties

On traite le produit par l'eau froide, puis par l'eau chaude, et lave jusqu'à élimination des dernières traces d'acide acétique. La combinaison obtenue est un peu soluble dans l'alcool.

Exemple II. — On délaie en bouillie une partie d'amidon acétique avec une partie d'aldéhyde formique en solution à 35 %. On chauffe pendant quelque temps à 100° environ, puis à 120-130°. Le produit pulvérisé est débarrassé de l'excès d'aldéhyde formique par un traitement à la vapeur d'eau.

Procédé de préparation de l'acide salicylacétique, Dr L. Limpach à Berlin. — (Br. allemand L, n° 10469. — 13 juin 1896. — 1er mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide salicylacétique consistant à faire agir un monochloracétate sur un sel de salicylamide ou d'o-oxybenzonitrile ; le produit obtenu : salicylacétamide ou acide cyanphénoxylacétique est ensuite saponifié.

Description. — On dissout dans Q. S. d'eau froide :

Oxybenzonitrile	12 parties	Soude caustique (NaOH)	8 parties
Acide monochloracétique	9,5 —		

On chauffe au bain-marie et concentre jusqu'à ce qu'il se sépare quelques cristaux, puis on maintient à l'ébullition. au réfrigérant à reflux, tant que la réaction alcaline n'a pas entièrement disparu. Le nitrile de l'acide salicylacétique ainsi obtenu est saponifié par une longue ébullition avec des alcalis.

Procédé de préparation d'éthers diiodosalicyliques, Dr A. Gallineck et Dr E. Courant, Berlin. — (Br. allemand G, n° 9938. — 24 juillet 1895. — 4 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'éthers diiodosalicyliques consistant soit à ioder et éthérifier ensuite l'acide salicylique, soit à opérer dans l'ordre inverse.

Description. — On méthylera par exemple l'acide salicylique suivant les procédés connus. A une dissolution de :

Salicylate de méthyle	53 parties	Soude caustique	14 parties
Eau, environ	1000 —		

on ajoute, en refroidissant activement une liqueur contenant :

Iode	168 parties	Iodure de potassium	150 parties
Eau	Q. S.		

L'acide iodhydrique qui se sépare est neutralisé par addition ménagée d'alcali. La dissolution résultante est finalement acidulée, décolorée au bisulfite et le précipité d'éther iodé recueilli sur filtre. On le purifie par des cristallisations dans l'alcool,

Procédé de préparation de 1-3 naphtodikétone, Kalle et Cie à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand K. n° 14276. — 7 août 1896. — 4 mars 1897).

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'un corps offrant la composition et les propriétés d'une naphtodikétone (1–3) consistant à chauffer pendant 10 à 20 heures à 120-150°, l'acide méta-amidonaphtolsulfonique avec des acides minéraux très dilués.

2°) Application du procédé du § 1 à l'acide β^1–amido–α^2–naphtol–α^4-sulfonique.

Description. Exemple. — On chauffe pendant une vingtaine d'heures à 140° environ une partie d'acide β^1-amido-α^2-naphtol α^4-sulfonique avec trente parties d'acide sulfurique au vingtième. Après refroidissement, on sépare la liqueur faiblement colorée en jaune d'avec quelques flocons d'impuretés, ajoute du sel marin et extrait à l'éther. On distille le solvant aussitôt, sans le sécher au préalable ; il reste une huile brune qui bientôt se concrète en amas de longues aiguilles. Pour purifier ce corps on le redissout dans un peu d'éther et ajoute de la ligroïne jusqu'à trouble persistant. On obtient ainsi des prismes allongés de plusieurs centimètres de long.

Le nouveau composé ne se combine pas avec les diazodérivés. Chauffé pendant quelque temps au bain-marie avec de la phénylhydrazine en solution acétique, il fournit un hydrazone qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes rougeâtres. Il réagit également avec l'hydroxylamine.

Procédé de préparation directe des acides uriques tétralcoylés en partant de l'acide urique, Emil Fischer à Berlin. — (Br. allemand F n° 9535. — 15 octobre 1896. — 8 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé pour préparer les acides tétralcoyluriques d'après le procédé de la de-

mande de brevet F, n° 8957, mais en une seule opération consistant à traiter l'acide urique par les doses d'éther halogènealcoylé et d'alcali nécessaires pour le transformer en dérivé tétralcoylé.

Description. — On dissout :

Acide urique	5 parties	Lessive de soude à 10 %	80 parties
Eau	80 —	et ajoute : iodure de méthyle	18 —

On chauffe ce mélange pendant deux heures à 100-110° en agitant continuellement.

Le produit de la réaction est acidulé par l'acide acétique, évaporé à siccité et extrait par le chloroforme bouillant qui dissout l'acide tétraméthylurique formé. On en obtient de 70 à 80 % de l'acide urique employé. Le résidu de l'extraction chloroformique contient le sel de potassium de l'acide α-triméthylurique ; on en déplace cet acide par un acide minéral et on le purifie par cristallisation dans l'eau.

Procédé de préparation du guayacol, Kalle et Cie à Biebrich. — (Br. allemand K, n° 14669. — 15 décembre 1896. — 25 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation du guayacol consistant à décomposer le diazo-anisol par l'acide sulfurique d'une concentration d'au moins 35 % à des températures supérieures à 135° C. et dans de telles conditions que le guayacol soit soustrait, au fur et à mesure de sa formation, à l'action de la liqueur diazoïque.

Description. — On prépare une solution de diazo-anisol avec :

o-anisidine	62 kilogrammes	Eau et glace	400 kilogrammes
Acide sulfurique à 50 %	140 —	Nitrite de sodium	34,5 —
Dissous dans l'eau glacée	100 —		

D'un autre côté on chauffe dans une sorte d'appareil distillatoire un mélange de :

Acide sulfurique concentré	550 kilogrammes	Sulfate de sodium deshydraté	400 kilogrammes
Eau	300 —		

Et l'on envoie dans cette masse acide, maintenue entre 135 et 145° C, goutte à goutte, la solution diazoïque préparée comme ci-dessus. Le guayacol est entraîné au fur et à mesure de sa formation par la vapeur d'eau et se condense dans le réfrigérant, partie à l'état d'huile, partie en dissolution. On sature le liquide condensé avec du sel marin, extrait le guayacol avec un solvant convenable, éther ou autre, distille le véhicule et rectifie. Le guayacol obtenu distille vers 200° et se concrète par le refroidissement en cristaux épais, fondant à 30° C.

Produit de condensation du tannin et de l'aldéhyde formique, Addition au brevet n° 88082 (demande M, n° 11889). E. Merck à Darmstadt. (Br. allemand M, n° 13490. — 9 décembre 1896. — 1er avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de produits de condensation de composés tanniques et d'aldéhyde formique consistant à chauffer le mélange des constituants sous pression, ce qui permet de se passer des agents de condensation indiqués dans nos brevets 88082 et 88841 (M 12047).

Description. — On chauffe pendant cinq heures, en autoclave, à 100° C :

Tannin	22 kilogrammes	Paraformaldéhyde	1 kilogramme

Après refroidissement par l'eau, on lave et recueille le produit insoluble au filtre-presse.

Procédé de préparation d'un éther chlorocarbonique de la cinchonidine. Addition au brevet n° 90848 (demande V, n° 2527). Vereinigte Chininfabriken, Zimmer et Cie à Francfort. — (Br. allemand V n° 2693. — 3 août 1896. — 12 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'éther chlorocarbonique de la cinchonidine, suivant le procédé du brevet n° 90848, par l'action du gaz phosgène sur la cinchonidine.

Description. — Le procédé ne diffère pas de celui que nous avons décrit pour la préparation de l'éther correspondant de la quinine.

Produits de condensation de la p-phénétidine ou de la p-anisidine avec l'aldéhyde m-méthoxysalicylique ou m-éthoxysalicylique. « Vereinigte Chininfabriken » Zimmer et Cie à Francfort s/M. (Br. allemand V, n° 2561. — 31 décembre 1895. — 22 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de métaméthoxysalicylidène-paraphénétidine (ou méta-éthoxysalicylidène paraphénétidine), médicament actif contre le rhumatisme et agissant en même temps favorablement sur le cœur, consistant à condenser la paraphénitidine ou la para-anisidine avec un aldéhyde méta-alcoylsalicylique soit directement, soit indirectement, c'est-à-dire dans ce dernier cas en employant l'aldéhyde méta-oxysalicylique avec le para-amidophénol déjà alcoylé ou non, et alcoylant ensuite le produit de condensation.

Exemple. — Dans un appareil à distiller, on mélange :

Aldéhyde gentisique (méta-oxysalicylique)	14 kil.	Paraphénétidine	14 kil.
Alcool fort	40 —		

On distille lentement l'alcool et porte finalement la masse pendant quelque temps à 120-140° C. Le produit est coloré en rouge foncé ; on le purifie par cristallisation dans la benzine ou l'alcool étendu. La paradioxybenzylidèneparaphénétidine, cristallisée dans la benzine, est en aiguilles épaisses, de couleur saumon, qui s'effleurissent à l'air. Elle se dépose de sa solution alcoolique en feuillets rouges orangés fondant à 119-120°C.

On l'éthyle en solution alcoolique avec le bromure d'éthyle et une quantité équivalente de soude ou de potasse caustique.

La méta-éthoxysalicylidèneparaphénétidine est en grands feuillets jaunes bruns que les acides minéraux scindent aisément en leurs constituants : paraphénétidine et aldéhyde méta-éthoxysalicylique.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

GAZ. — ÉCLAIRAGE

Nouveau système de support des oxydes métalliques pour obtenir l'incandescence par le gaz, par Compagnie Continentale d'Incandescence, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 255696. 2 avril 1896. — 30 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Nouveau support composé d'un fil de magnésium recouvert d'un guipage destiné à absorber les préparations en vue de l'obtention de l'incandescence, le dit « guipage », étant détruit par les actions simultanées d'incinération extérieure par les moyens ordinaires, et intérieure par le fait de la combustion du fil de magnésium, cette combustion réalisant une chaleur considérable augmentant notablement la compacité et le pouvoir éclairant des résidus terreux résultant de cette double calcination. Le guipage est en coton, le fil de magnésium a un millimètre de diamètre environ.

Procédé de fabrication de globules amorces et appareils destinés à l'allumage et à l'extinction automatiques des brûleurs à gaz à incandescence, par Lœwemberg, rep. par Julien et Boromé. — (Br. 255985. — 30 avril 1896. — 7 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans les allumeurs à mousse de platine une ou plusieurs matières poreuses incombustibles, telles que argile cuite, silice, lave, écume de mer, asbeste, etc.

Description. — On commence par enlever toute humidité en traitant les matières poreuses par l'acide sulfurique ou en les exposant à un courant de vapeur d'acide sulfurique exempt d'air, puis on mélange avec du noir ou de la mousse de platine ; on ajoute dans la proportion de 2 à 5 la matière inerte en quantité telle que l'on ait 70 p. de noir et 30 p. de la matière ; on met dans des moules et on comprime.

Procédé pour la préparation de solutions pour le filage des oxydes en vue de l'incandescence par le gaz ou l'électricité, par Oberlé, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 256155. — 6 mai 1896. — 13 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant surtout dans l'emploi d'oxychlorure de thorium et de cérium et de nitro-cellulose.

Description. — Faire une solution à 50 % d'oxychlorure de thorium et une solution de nitro-cellulose à 3 ou 20 %. Quand on file sous pression et à l'air libre on prend 20 %. L'alcool doit dominer sur la proportion d'éther dans la solution homogène, car l'éther précipite l'oxyde de thorium. On ajoute 0,75 % d'oxychlorure de cérium.

Corps incandescent à âme d'agglomérés réfractaires, par Mondos, 17, rue Jouffroy, Paris. — (Br. 256193. — 8 mai 1896. — 13 août 1896.)

Objet du brevet. — Corps incandescents composés d'âme en matières réfractaires agglomérées recouverts de matières textiles, lesdits corps chargés de matières propres à former par calcination des oxydes éclairants dans une flamme Bunsen.

Description. — L'âme est constituée par un aggloméré composé de :

Porcelaine	30 %	Graphite	60 %
Magnésie	30 %		

COMBUSTIBLES. — APPAREILS DE CHAUFFAGE

Procédé nouveau pour l'agglomération des combustibles en poussières, par Bourgeon, Besson et Puth, Cotte de Renneville, rep. par Carenon. — (Br. 255329. — 4 avril 1896. — 16 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour l'agglomération des combustibles en poussier, consistant à faire une pâte avec des balayures de moulin et additionner de poussier de combustible.

Description. — On fait une pâte avec 25 kilogrammes de balayures, 250 kilogrammes d'eau, puis on ajoute du menu poussier en quantité suffisante pour faire une pâte que l'on moule ; pour la rendre imperméable, on arrose avec un vernis fait avec 1/3 de pétrole dans lequel on a fait dissoudre de la résine, du brai ou toute autre substance résineuse.

Procédé d'enrichissement du charbon, du brai, ou autre corps solide ou carboné, en vue d'obtenir un nouveau composé combustible, par Forester, rep. par Assi et Genès. — (Br. 257945. — 9 juillet 1896. — 28 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire la matière en poudre, puis à l'imprégner de 1 à 2 % d'hydrocarbure et à chauffer dans une cornue close, puis, après décomposition, retirer et mouler quand la masse est bien plastique.

TRAVAUX DE CONSTRUCTION

Procédé perfectionné de fabrication du ciment, par Slark, rep. par Blétry. — (Br. 255502. — 13 avril 1896. — 22 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire un barbotage d'argile et de chaux dans la proportion de 1 à 1,7. Après séchage du barbotage, on l'introduit dans des fours avec du ciment romain obtenu par la calcination d'une marne ferrugineuse. La proportion du mélange de barbotage et de ciment peut aller depuis moitié de chaque jusqu'à 75 % de barbotage et 25 % de ciment romain ; on cuit jusqu'à ce qu'un hectolitre de ciment pèse 140 kilogrammes, puis on passe à la meule, puis au tamis de 2,500 ouvertures par pouce carré.

Composés plastiques, par Summers et Ogburn, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 255532. — 14 avril 1896. — 23 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la production d'un composé destiné à employer sur lattes comme première ou seconde ouverture, et constitué par des scories, de la chaux éteinte, du plâtre, du ciment hydraulique, de la farine et de la fibre.

Description. — On prend :

Scories	340 kil.	Ciment hydraulique	11 kil. 300
Chaux éteinte	56 kil. 700	Farine	2 kil. 300
Plâtre	58 kil. 800	Fibre végétale	2 kil.

On mélange après pulvérisation. Lorsqu'on veut donner à l'enduit l'aspect gris, on prend :

Scories	34 kil.	Chaux éteinte	2 kil. 700
Plâtre	8 kil. 50	Farine	0 kil. 453

Procédé pour la fabrication de pierres artificielles, par Reussner, rep. par Nauhardt. — (Br. 255680. — 20 avril 1896. — 28 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'agglomérés magnésiens contenant du phosphate de chaux et des matières de remplissage.

Description. — On mélange :

Chlorure de magnésium	125	Phosphate de magnésie	21
Magnésie calcinée	125	Eau	86
Phosphate acide de chaux	33		

On ajoute des matières de remplissage telles que quartz, silex, spath-fluor, marbre, etc.

Procédé de fabrication d'une matière isolante imperméable à l'eau, par Wunner, à Sarrebourg. — (Br. 256348. — 13 mai 1896. — 22 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un mortier absolument imperméable à l'eau et destiné à servir de matière isolante.

Description. — On prend :

Sable	24 p.	Carbonate de baryte	1 p.
Ciment de Portland	4 p.	Goudron de houille	1 p.
Chaux hydraulique	4 p.	Silicate alcalin	3/4.

Procédé d'amélioration du ciment, par Farbenfabriken, rep. par Dobler.— (Br. 256670. — 26 mai 1896. — 3 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du ciment ayant pour but de le durcir, assécher, augmenter sa force hydraulique et sa propriété de tenir la peinture.

Description. — Pour obtenir ce résultat, on traite les ciments par l'acide dinitroanylique (antinomine) ou ses sels soit à l'état pur, soit mélangé à du silicate de potasse, à de la gomme laque, à sec ou par voie humide.

Procédé pour la métallisation de la pierre, du stuff, du plâtre ou autres matières analogues, par Defosse, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 257299. — 16 juin 1896. — 30 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper l'objet ou la matière à métalliser dans une solution de cire végétale dans de l'huile minérale, puis à immerger après refroidissement dans un bain de plombagine dans la benzine, laisser sécher, puis brosser et frotter pour polir, et enfin, porter au bain galvanique.

Procédé de fabrication de ciment de laitier à haute résistance et à prise instantanée, rapide ou à volonté, par Société Métallurgique de Champigneulles et Neuves-Maisons, à Pont-Saint-Vincent (Meurthe-et-Moselle). — (Br. 257931. — 10 juillet 1896. — 28 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Emploi du laitier de haut-fourneau à allure chaude, et contenant 32 à 36 °/₀ de silice, 39 à 45 °/₀ de chaux, 15 à 22 °/₀ d'alumine, 0,50 à 1,5 de sesquioxyde de fer, et 0 à 0,5 d'oxyde de manganèse.

Description. — Ce laitier, au sortir du haut-fourneau, est refroidi brusquement dans un courant d'eau aussi froide que possible. On mélange ensuite :

Chaux grasse	25 à 30 p.	Laitier	75 à 70 p.

Si on emploie de la chaux hydraulique, on prend 35 à 50 °/₀ de cette chaux. On mélange intimement, puis on fait des plaques que l'on laisse sécher à l'air ; on chauffe ensuite au rouge sombre ou au rouge vif, suivant la rapidité de prise que l'on désire obtenir.

DIVERS

Tourbe insecticide, par Société de fabrique de carton de Grandson, et d'éclairage électrique à Grandson (Suisse), rep. par Thirion. — (Br. 255395. — 7 avril 1896. — 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la poudre de tabac avec de la pâte de bois chimique, de manière à obtenir un produit insecticide.

Description. — Mélanger ensemble :

Poudre de tabac	90 °/₀	Pâte de bois chimique	10 °/₀

arroser ce mélange d'une sauce concentrée de tabac jusqu'à consistance d'une pâte malléable, mettre en pains, comprimer et sécher.

Procédé nouveau d'épuration des eaux destinées aux usages industriels, par Glœssner et Huart, rep. par Thirion. — (Br. 256077. — 4 mai 1896. — 11 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à l'eau des oléates alcalins, de manière à précipiter

les sels calcaires et magnésiens, puis à clarifier l'eau par addition de sels de fer ou d'alumine dans le but de former un oléate insoluble qui précipite les oléates alcalins après précipitation des sels calcaires et alcalino-terreux.

Procédé destiné à donner aux objets enduits de celluloïde, de l'éclat et un beau poli, par Meissner, rep. par Chassevent. — (Br. 256771. — 29 mai 1896. — 10 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre les objets à polir, soit tels quels, soit collés sur d'autres objets en carton de bois, etc., en contact avec des surfaces métalliques ou de verre, etc., bien polies, sous l'action de la chaleur et d'une forte pression.

Fabrication de lubréfiant sous forme solide, par Mess, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 257455. — 22 juin 1896. — 10 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à un mélange de stéarine, de cire, cérésine et vaseline, un mélange de graphite calciné et d'huile de pied de bœuf.

Description. — 1°) Calciner ensemble 500 grammes de graphite et 50 grammes d'huile de pied de bœuf ; 2°) fondre stéarine, 500 grammes, cire, 50, cérésine, 20, vaseline, 20. Mélanger au graphite.

Produit dit : « Rubeus », destiné au nettoyage des peintures et au polissage du marbre, par Dupond, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 257727. — 30 juin 1896. — 20 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Mélange formé d'une infusion de saponaire, de marbre et sulfate de baryte pulvérisés.

Description. — Infusion de 2 kilogrammes de saponaire dans 10 litres d'eau, filtration et addition de marbre en poudre 50 kilogrammes, sulfate de baryte, 50 kilogrammes et eau 20 litres.

Nouveau produit industriel, opiat ou savon dentifrice, par Rauzerot, rep. par Chassevent. — (Br. 257688. — 19 juin 1896. — 20 octobre 1896.)

Objet du brevet. — Opiat dentifrice contenant du savon médicinal, du carbonate de chaux et de magnésie, de l'iris de Florence, de la glycérine et de la résorcine.

Description. — Savon médicinal, 1700, carbonate de magnésie, 1000, carbonate de chaux lavé, 1000, talc de Venise, 1000, iris de Florence, 1000, glycérine, 500, résorcine, 60.

PRODUITS CHIMIQUES

Perfectionnements apportés à la fabrication des chlorates ainsi qu'aux moyens et appareils employés à cet effet, par Hargreaves, rep. par Brandon. — (Br. 256872. — 2 juin 1896. — 11 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter des matières telles que la soude, qui peut être à l'état de carbonate, du chlorure de potassium, à l'action du chlore, de manière que les sels les plus solubles se dissolvent, tandis que les moins solubles restent tels quels.

Description. — Voir *Moniteur scientifique*, 661e livraison. Janvier 1897, page 37.

Procédé perfectionné de traitement des résidus ferrugineux et appareils employés à cet effet, par Mills, rep. par Blétry. — (Br. 246263. — 30 mai 1896. — 12 juillet 1896.)

Objet du brevet. — 1° Méthode de production et de préparation de l'oxyde ferreux avec de l'oxyde ferrique ou oxyde ferroso-ferrique, par l'emploi du fer métallique ; 2° par l'oxyde de carbone sous pression. 3° production du fer au moyen des pyrites ; 4° production d'un pigment noir au moyen de pyrites épurées ; 5° réduction des oxydes métalliques par l'oxyde de carbone.

Description. — La matière à traiter est d'abord tamisée puis passée à travers un séparateur magnétique, de manière à enlever l'oxyde ferrique et quelquefois le sulfure. Puis on mélange 15 kg. 890 de fer métallique avec 45 kg. 400 d'oxyde ferrique, et l'on tasse le tout dans un creuset que l'on chauffe à l'abri de l'air au rouge, on réduit ensuite l'oxyde ferreux formé, et l'on chauffe enfin pendant quatre à cinq heures à 80-90° C.

Procédé de fabrication de la soude comme résidu de préparation de l'acétylène, par Gautharon, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258153. — 17 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Emploi de la soude provenant de la décomposition du carbure de sodium par l'eau. (Il est étrange que l'auteur n'ait pas revendiqué, par la même occasion, l'emploi de la chaux provenant de la décomposition du carbure de calcium par l'eau).

Procédé de purification de la glycérine, par Ruch, rep. par Chassevent. — (Br. 258160. — 17 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter par l'alcool les sels contenus dans la glycérine.

Procédé nouveau de concentration de la glycérine, par Ruch, rep. par Chassevent. — (Br. 258190. — 17 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de concentration de la glycérine consistant à distiller sous pression en vase clos.

Nouvel appareil pour production d'ozone, par Verley, 7, quai de Seine, à Courbevoie (Seine). — (Br. 258166. — 18 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Appareil consistant en une lame de métal et une lame de verre argentée ou étamée sur la face opposée à celle qui regarde la lame de métal. Ces deux lames sont placées à une faible distance l'une de l'autre. Grâce à cette disposition, on peut employer des appareils de dimension quelconque. L'effluve jaillit dans ces appareils à des potentiels allant de 5 000 à 10 000 volts, même avec des glaces de 5 à 6 millimètres d'épaisseur.

Production artificielle de formes variées de carbone, par J. Garçon, 75, boulevard Saint-Michel (Paris). — (Br. 258227. — 21 juillet 1896. — 9 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de production de formes variées de carbone cristallisé ou non, connu ou non, pur ou non, par l'incorporation faite directement ou indirectement du carbone pur ou non aux carbures alcalins et alcalino-terreux préparés par un mode quelconque.

Description. — On prend un certain carbure alcalin ou alcalino-terreux, on y incorpore du carbone à une température suffisante ; on peut d'ailleurs réaliser cette dissolution ou cette incorporation au moment même de la formation du carbure. Le carbone ainsi dissous se transforme en d'autres formes des plus intéressantes, en particulier, en formes cristallines, lorsqu'on fait refroidir la composition saturée ou sursaturée ou non à la température de volatilisation.

Perfectionnement dans le brasquage des creusets et le garnissage des fours, par Placet, 18, rue Denfert-Rochereau (Paris). — (Br. 258823. — 24 juillet 1896. — 11 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer les sels de chrome tels que le bichromate de magnésium, de calcium, d'aluminium, de potassium, l'acide chromique et autres composés de chrome qui, en se décomposant par la chaleur, laissent à la surface et dans l'épaisseur même des creusets et des fours, le sesquioxyde de chrome très adhérent et très réfractaire.

Procédé de fabrication de jus tanniques riches et clairs, par Dr Combret, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258305. — 23 juillet 1896. — 10 novembre 1896.)

Objet du brevet. — 1° Acidulation de l'eau qui sert à l'épuisement par l'acide oxalique, l'acide sulfureux ou l'acide nitrique, 2° Neutralisation ou décoloration complète par l'oxyde de plomb, ou plus spécialement par le sous-acétate de plomb. 3° Neutralisation complémentaire par l'hydrate d'alumine pour saturer les acides restés en solution.

Nouveau genre de toile cirée, par Chapmann, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258518. — 31 juillet 1896. — 18 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une toile imperméable pouvant remplacer le cuir consistant à imprégner l'une des faces ou les deux faces d'une toile par un mélange de noir de fumée, d'huile de lin et d'essence minérale.

Description. — Le mélange est constitué par :

Noir de fumée	1 p.	Huile de lin	3 p.
Essence minérale ou autre	4 p.		

Appliquer à la brosse par couches successives.

Procédé de préparation de l'iode au moyen des goëmons, en leur conservant leurs propriétés fertilisantes, par James, rep. par Armengaud jeune. — Br. 258392. — 27 juillet 1896. — 14 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les goëmons frais ou simplement séchés à l'air, par l'eau de mer ou autre liquide de même densité alcalinisé avec de la chaux. De cette manière, tout l'iode passe en solution.

Description. — On additionne l'eau de mer de 8 kilogrammes de chaux par mètre cube. On verse deux mètres cubes de cette eau sur une tonne de goëmons, on laisse douze heures en repos, on enlève la liqueur qui extrait 60 à 65 °/₀ de l'iode des goëmons. On recommencera le même traitement pendant six heures avec un mètre cube d'eau. On débarrasse la solution des matières mucilagineuses par du sulfate ferreux à raison de 3 kilogrammes de ce sel par mètre cube ; au lieu de sulfate ferreux, on peut ajouter 3 à 5 kilogrammes de chaux vive pour la même quantité de liqueur. On décante la liqueur et le précipité, et on mélange à du goëmon frais. La solution est enfin traitée par l'acide sulfurique à 66°, à raison de 2 kilogrammes par mètre cube ou bien par l'acide chlorhydrique. On isole l'iode par l'acide nitrique, l'acide nitreux ou autre réactif approprié. On enlève l'iode au moyen d'huile de pétrole à raison de 30 kilogrammes par mètre cube de jus. Un premier traitement enlève 80 °/₀ d'iode, un second enlève le reste. On traite par une solution alcaline de soude ou de potasse pour transformer l'iode en iodure alcalin.

Masse pour la fabrication de feuilles de placage artificielles, par Röster, rep. par Blétry. — (Br. 258515. — 31 juillet 1896. — 18 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'une masse consistant en un mélange de sciure de bois, de blanc de zinc, de colle d'amidon, colle de résine, huile de lin, sucre de raisin ou toute autre matière sucrée et de la matière colorante. La colle de résine est une solution de matière résineuse dans la soude.

Procédé de régénération du chlore, par Iung et Steuer, rep. par Thirion. — (Br. 258584. — 3 août 1896. — 20 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de récupération du chlore, du chlorure de calcium résidu de la préparation de la soude Solvay, basé sur les réactions suivantes :


1° $CaCl^2 + CuSO^4 = CaSO^4 + CuCl^2$.


2° $CuCl^4 + H^2S = CuS + H^2Cl^2$.


3° $CuS + O^4 = CuSO^4$.

Description. — Voir *Moniteur scientifique*, 665e livraison, mai 1897, page 472.

Nouvel ensemble d'appareils pour la fabrication de l'acide sulfurique, par Perrin et fils, rep. par Dubreuil et Jameot, à Lyon. — (Br. 258599. — 5 août 1896. — 20 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Appareil destiné à remplacer les chambres de plomb se composant d'un tambour dans lequel sont amenés les gaz. Ce tambour est relié à une série de chambres cylindriques semblables entre elles et disposées à la suite les unes des autres. Chacune de ces chambres est formée d'une enveloppe proprement dite et d'une cuvette cylindrique dans laquelle vient plonger, non seulement cette en-

veloppe extérieure, mais encore un certain nombre de viroles qui forment de longues chicanes, servant au frottement des gaz dans leur parcours, et portant alternativement, en haut et en bas, et de distance en distance sur leur pourtour, des ouvertures servant au passage des gaz avant leur arrivée dans la virole centrale d'où ils passent dans une chambre suivante. Ayant terminé leur parcours dans la chambre cylindrique, les gaz sont menés finalement dans l'appareil de Gay-Lussac qui reçoit les gaz ainsi répartis, les recueille de la façon connue et les dirige ensuite à la cheminée.

Procédé de fabrication de colle forte liquide, par Martens, rep. par Faber. — (Br. 258616. — 4 août 1896. — 23 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une colle forte liquide faite avec de la colle de cuir de Cologne, et du salicylate de soude.

Description. — On prend :

Colle de cuir de Cologne	100 p.	Eau	150 p.
Salicylate de soude	10 p.		

On fait dissoudre à chaud et on ajoute :

Essence de girofle . . . . . 1 gr.

par kilogramme de colle pour la conserver.

Procédé de production d'ammoniaque et de carbonate alcalin au moyen de solutions de déchets, par Wenck, à Magdebourg (Allemagne), rep. par Jaffeux. — (Br. 258630. — 4 août 1896. — 23 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Production d'ammoniaque et de carbonate alcalin, spécialement avec la solution brune du traitement de la mélasse, consistant à mélanger la solution faiblement concentrée à de l'alumine faiblement rougie au feu, puis à chauffer le mélange faiblement au rouge. Le résidu est extrait à l'eau, l'aluminate alcalin est dissous et on retire l'alumine et le carbonate alcalin en traitant par un courant d'acide carbonique.

Description. — Les liqueurs concentrées à 70° sont additionnées de la moitié de leur poids ou d'un poids égal d'alumine, puis on met la substance suffisamment séchée dans une cornue en fer. On chauffe, il se dégage des gaz que l'on reçoit dans l'eau, puis dans l'acide sulfurique pour retenir l'ammoniaque. Les gaz qui s'échappent enfin sont combustibles et servent à alimenter le foyer.

Perfectionnements dans les appareils électrolytiques, par Holland, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 258631. — 4 août 1896. — 23 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Invention relative aux appareils électrolytiques employés dans la décomposition par l'électricité du chlorure de sodium, du chlorure de potassium, dans le but d'en obtenir du chlore ou de l'acide chlorhydrique et de la soude ou de la potasse.

Description. — Cet appareil se compose d'une cuve basse en verre ou autre matière analogue et de cloches ou bâches renversées, amovibles, en terre à poterie, reposant sur des nervures qui les maintiennent. Ces cloches ont dans le fond des blocs de charbon qui y sont fixés et servent d'anode. La cathode est en dehors de la cloche et est constituée par des fils de cuivre ou de fer en forme de panier. Les cloches servent d'anodes et en même temps de cellules dont les cloisons séparent les électrodes. Le gaz se dégage par des ouvertures pratiquées dans la cloche.

Perfectionnement apporté aux composés adhésifs, par Link, rep. par Chassenent. — (Br. 258649. — 4 août 1896. — 23 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de composés adhésifs constitués par de la gélatine, du glucose, de la glycérine.

Description. — On mélange :

1° Gélatine	1 livre	Glucose	1/2 livre
Glycérine	3/4 livre		

On dissout au bain-marie :

2° Gélatine	1 livre	Glycérine	1 livre
Glucose	1/2 livre		

On fait fondre le tout ensemble. Cette colle est flexible, mais se divise difficilement. Pour l'amollir et la maintenir dans un état continuel d'humidité, il suffit d'y ajouter 4 à 6 onces de nitrate d'ammoniaque, et pour éviter la putréfaction, on additionne d'une once d'acide acétique ou d'essence de mirbane ou d'essence de girofle. On peut modifier la composition de la manière suivante :

Gélatine ou colle de poisson	1 livre	Dextrine ou sucre	1 livre

On ajoute l'agent conservateur.

Contrôleur du beurre, par Géronde au, 67, rue du Château-d'Eau (Paris). — (Br. 258620. — 4 août 1896. — 23 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Appareil de contrôle de la pureté d'un beurre, basé sur ce fait, que plus le beurre est pur, plus il mousse.

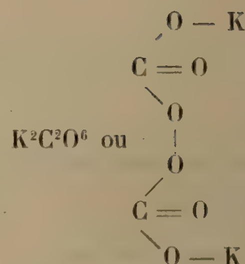
Description. — On met le beurre dans un tube gradué que l'on emboîte dans un godet, on chauffe à l'ébullition. On lit sur le tube le degré où monte la mousse du beurre Cette dernière peut monter plus haut quand le beurre est mal lavé. (Comme procédé très approximatif c'est bien trouvé.)

Procédé de fabrication des sels de l'acide percarbonique, par Septem Constam et Hausen, rep. par Blétry. — (Br. 258878. — 13 août 1856. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de percarbonate par l'électrolyse à basse température d'une solution saturée d'un carbonate.

Description. — On sature à 10° une solution de carbonate de potassium, par exemple, puis on refroidit à 16°. Comme diaphragme, on emploie un vase d'argile ou poreux, comme cathode, une plaque de platine, et comme anode, un fil de platine. On amène le courant produit par six accumulateurs, de manière qu'il n'y ait pas élévation de température. La force du courant est d'environ 3 ampères, la chute de potentiel entre les deux électrodes est de 5 volts environ. Après un certain temps, on obtient dans les cellules des anodes un sel amorphe qui doit être rapidement filtré. C'est le percarbonate de potassium Ce corps est très oxydant, se décompose à la température ordinaire en donnant de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène.

$K^2C^2O^6$ ou



Matière filtrante ; système de filtre basé sur son emploi, par Jurschina, Snitzer, Hirsch, rep. par Thirion. — (Br. 258888. — 13 août 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une matière filtrante consistant en particules de quartz broyé, cimentées par des silicates devenant insolubles, et de la silice.

Description. — On humecte de verre soluble un mélange de quartz broyé et de cendres de bois (3 à 4 $^0/_0$). On coule, presse, et laisse prendre et sécher ; puis on chauffe à 1000°-1200° ; on lave enfin à l'eau bouillante qui enlève la matière soluble et devient poreuse.

Appareil formogène pour transformer l'alcool méthylique en aldéhyde formique, par Richard, chimiste à Bruxelles, rep. par Assi et Genès. — (Br. 258917. — 14 août 1896. — 2 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver l'alcool méthylique à l'état de vapeur dans une chambre de réaction remplie d'asbeste platinée, d'autre part à amener dans la même chambre, par un grand nombre de trous, des jets d'air chauffé.

Nouveau procédé de fabrication du carbure de calcium, par Deros, ingénieur chimiste à Marseille, 5, place de la Corderie. — (Br. 258925. — 19 août 1896. — 2 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer le carbure de calcium en chauffant un mélange de chaux et de charbon dans un four porté à la température nécessaire par la combustion de l'acétylène au moyen de l'oxygène pur ou mélangé à de l'azote.

Solidification de l'huile de pétrole, par Maestracci, lieutenant de vaisseau en retraite, et Passo, mécanicien principal en retraite à Toulon. — (Br. 258929. — 18 août 1896. — 2 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de solidification du pétrole au moyen de soude, de résine et de thann (?).

Description. — On prend :

Huile de pétrole	500 litres	Thann (?)	280 litres
Soude caustique	20 kil.	Résine	200 kil.

Procédé permettant d'enlever leur odeur et leur goût aux hydrocarbures et aux corps gras, animaux et végétaux, par Société Oré, Zamonskij et Zibell, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258853. — 12 août 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de désodorisation des graisses animales et végétales, ainsi que des hydrocarbures, consistant à injecter dans la masse des produits, de la vapeur d'eau.

Procédé de traitement des jus et extraits tanniques, et application de ces jus et extraits au tannage des cuirs, par Roy, rep. par Chassevent. — (Br. 258891. — 13 août 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des extraits tanniques par le protochlorure d'étain. Les extraits marquent environ 20°B. La densité peut varier. On ajoute 10 grammes par litre de protochlorure d'étain.

Procédé de traitement des jus et extraits tanniques, par Roy, rep. par Chassevent. — (Br. 258892. — 13 août 1896. — 30 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les extraits tanniques de colorants artificiels ou autres pour donner au cuir des teintes variables.

Procédé de préparation d'extrait de tannin retiré des lessives provenant du traitement de la pâte de bois au bisulfite, par Hönig, professeur à Brünn (Autriche). — (Br. 258985.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'extrait de tannin au moyen du traitement des lessives provenant de la fabrication de la pâte de bois par le bisulfite, consistant à traiter ces lessives par la chaux, puis par l'acide sulfurique.

Description. — Saturer les lessives à 15°-18° par un lait de chaux ou de carbonate de chaux ; quand elles sont éclaircies, on ramène à 15°-18°, puis on traite par l'acide sulfurique ; enfin, on chauffe à la vapeur d'eau jusqu'à ce que tous les acides volatils aient été chassés. On sépare le gypse par filtration, puis on concentre dans le vide à la densité finale désirée (28°-30°B)

Procédé de fabrication des émaux artistiques, par Léoni, rep. par Chassevent. — (Br. 259015. — 19 août 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer les émaux délayés à l'eau, l'un à côté de l'autre, sans aucun trait de limitation, soit sur plaques métalliques brutes, soit sur des plaques métalliques apprêtées ou recouvertes d'une ombre de fond. Les différents émaux se marient, par conséquent, à leurs bords, c'est-à-dire qu'ils pénètrent l'un dans l'autre. Pour obtenir ce résultat sans qu'il puisse se pro-

duire de bandes d'eau, des bulles ou soufflures, il est nécessaire de maintenir les émaux à l'état humide pendant la durée du travail.

Procédé d'extraction d'acide sébacique clair du suint des graisses de foulerie et d'autres substances analogues de couleur foncée, par Sahlfeld, rep. par Nauhardt. — (Br. 259017. — 19 août 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller le suint, les graisses de foulerie ou autres au moyen de la vapeur d'eau surchauffée à la température de 300°.

Procédé de fabrication du carbonate basique de plomb et de sous-produits, par The Foreign Chemical and electrolytic Syndicate Limited, rep. par Chassevent. — (Br. 259065. — 21 août 1896. — 8 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Fabrication de la céruse au moyen de l'azotate de plomb que l'on décompose par le carbonate de sodium en excès, et si cela est nécessaire, élimination préalable de l'argent, du plomb, en ajoutant à la solution de nitrate de plomb du plomb métallique.

Description. — On mélange les solutions bouillantes des deux sels en ayant soin de verser le plomb dans la liqueur sodique. Le nitrate de sodium est calciné avec de l'oxyde ferrique pour obtenir de l'acide nitrique qui rentre dans la fabrication.

Procédé de désinfection de l'acétylène, par De Resener et Lucharie, rep. par Chassevent. — (Br. 259067. — 21 août 1896. — 8 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Addition de sulfate ou d'oxyde de fer à l'acétylène pour absorber les gaz infectants.

Procédé de blanchiment et d'épuration, par Ranson, à Phalempin (Nord), rep. par Augier. — (Br. 259111. — 24 août 1896 — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. —Procédé ayant pour but d'empêcher le jaunissement qui se produit dans le blanchiment à l'eau oxygénée, et consistant à traiter les produits soumis à cet agent au moyen d'agents réducteurs tels que sulfite, hyposulfite, etc.

Perfectionnement dans l'électrolyse, par Poore, rep, par Assi et Genès. — (Br. 259115. — 24 août 1896. — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi, au lieu d'un bain, d'un jet d'électrolyte traversé par un courant électrique, tandis que le liquide de ce jet constitue l'unique connexion entre l'anode et la cathode qui ne plongent pas dans la solution.

Procédé de fabrication de la vanilline, par Siegfried, fabricant de produits chimiques, à Zofingue, canton d'Argovie (Suisse), rep. par Boromé et Julien. — (Br. 259280. — 29 août 1896. — 15 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer l'isoeugénol en vanilline par oxydation au moyen d'oxyde de cuivre ammoniacal ou de mercure ou de plomb en solution alcaline.

Description. — 1 partie d'essence de girofles, 3 parties de potasse caustique et 1 partie d'eau sont chauffées dans une chaudière en portant rapidement la température à 220°C. Lorsque la masse a atteint cette température, on la verse dans environ 5 parties d'eau froide, on y ajoute une partie de sulfate de cuivre cristallisé. On chauffe huit à dix heures, on décante la partie liquide qui renferme la vanilline potassique que l'on met en liberté par un acide et l'on extrait la vanilline au moyen de l'éther.

Procédé d'enrobage des carbures, par De Roussy de Saler, à Lyon. — (Br. 259188. — 26 août 1896. — 11 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'enrobage des carbures métalliques, de manière à empêcher l'action de l'humidité.

Description. — On trempe les carbures dans l'huile de lin bouillante, puis dans un bain de brai ou de poix, bitume, etc.

Procédé de conservation du chlorure de chaux, contre les pertes de chlore actif, par Chemische Fabrick Electron, à Francfort-sur-Mein, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 259388. — 2 septembre 1896. — 18 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à comprimer le chlorure de chaux sous forme d'une masse solide et compacte.

Procédé et appareil pour fabriquer le carbure de calcium, par Haviland, Holloway, Collier, Murch. — (Br. 259525. — 18 septembre 1896. — 23 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, pour éviter la perte considérable de chaleur qui se produit dans la fabrication du carbure de calcium, à chauffer préalablement la matière avant de la soumettre à l'action du courant électrique.

Procédé de préparation des éthers méthylcarboniques de l'aldéhyde protocatéchique et de la vanilline, par Société chimique des Usines du Rhône, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 259822. — 18 septembre 1896. — 7 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les éthers méthyliques de l'acide chloroformique sur le sel potassique de l'aldéhyde protocatéchique à l'état pur ou en suspension dans le chloroforme ; transformation de cet éther méthylcarbonique en vanilline par traitement avec le diméthysulfate en solution alcaline et chauffage ultérieur avec un acide.

Description. — 1 kg. 76 de sel potassique de l'aldéhyde protocatéchique bien desséché et finement moulu est mis en suspension dans 5 kilogrammes de chloroforme additionné de 1 kilogramme d'éther méthylique de l'acide chloroformique. La réaction est violente, elle se termine en cinq à six heures. On filtre et traite le résidu par 4 kilogrammes de chloroforme, on distille le chloroforme et l'on dissout

le résidu dans l'alcool. Il reste un produit cristallisé fusible à 98-99°, soluble dans le benzène, l'acétone et le chloroforme. La solution alcoolique contient un isomère qui reste à l'état d'huile jaunâtre qui donne de l'isovanilline. 1 kilogramme du corps cristallisé ci-dessus est dissous à chaud dans 15 kilogrammes d'alcool et additionné de 9 kilogrammes d'une solution alcoolique de potasse à 6 % à une température de 15°. On ajoute 0 kg. 67 de dyméthylsulfate, on laisse reposer six heures pour opérer la méthylation. On obtient ainsi la vanilline que l'on isole.

Fabrication de l'oxyde de baryum et du bioxyde, par Leroy, 7, rue du Marché Saint-Honoré (Paris). — (Br. 259931. — 23 septembre 1896. — 11 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du chlorure de baryum avec de l'oxyde de zinc et du charbon.

Description. — On chauffe ensemble du chlorure de baryum avec deux équivalents d'oxyde de zinc et un équivalent de charbon.

Préparation de l'hydrate de thorium, par Kossmann, rep. par Thirion. — (Br. 259853. — 19 septembre 1896. — 7 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'hydrate de thorium consistant à traiter la liqueur dont on a séparé le didyme, le zinc, le fer, l'alumine, la silice et l'acide titanique par l'eau oxygénée. Le précipité formé est redissous dans l'acide nitrique d'où l'on précipite le thorium à l'état d'oxalate ou de sulfate insoluble que l'on transforme ensuite en oxalate d'où l'on retire l'hydrate de thorium.

Description. — A la première lessive obtenue par lixiviation des sables monazites désagrégés par l'acide sulfurique et qui contient des sulfates et des phosphates, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à formation de précipité persistant, on acidule alors avec l'acide chlorhydrique pour redissoudre le précipité et on ajoute de l'hydrogène sulfuré soit en solution dans l'eau, soit sous forme gazeuse. On peut aussi, au lieu d'additionner d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique, ajouter tout simplement du chlorure d'ammonium. Au bout de vingt-quatre heures de repos, le didyme est presque totalement déposé sous forme de sulfate, en même temps que les phosphates de fer, d'alumine, de zinc, la silice et l'acide titanique. A la liqueur provenant de ce traitement, on ajoute de l'eau oxygénée, ainsi qu'une solution nitrique de citrate d'ammoniaque jusqu'à formation de précipité persistant, qui est constitué par un mélange de phosphate et d'hydrate de thorium à peu près exempt de cérium et de didyme. On filtre. Le précipité est redissous dans l'acide nitrique, puis l'azotate est précipité par l'acide oxalique ou par l'ammoniaque et l'acide acétique, de façon qu'après ébullition de la solution faiblement acidulée, les phosphates doivent être précipités, tandis que l'oxyde de thorium reste en solution. Ou bien on fait bouillir avec de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, de façon à dissoudre les phosphates et à précipiter l'hydrate de thorium sous forme insoluble. Le sulfate est ensuite transformé en oxalate. On peut calciner l'oxalate et le transformer en carbonate et ensuite en nitrate ; mais, comme le produit contient des traces de cérium et de didyme, on retraite par le peroxyde d'hydrogène et le citrate d'ammoniaque en solution acide. On obtient l'hydrate de thorium chimiquement pur, et on le transforme en azotate.

Procédé industriel d'épuration des glycérines, par Hennebulle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 259968. — 24 septembre 1896. — 11 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des glycérines, consistant en une épuration préalable au moyen d'un silicate d'alumine aussi pur que possible, au besoin de l'argile. Pour la glycérine des lessives on traite au préalable par du chlorure de calcium ou du sulfate de chaux, puis par le silicate ; enfin, on évapore, puis on soumet à la distillation.

Procédé de préparation de l'acide lactique pur, par Société Kœpp, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 260331. — 10 octobre 1896. — 21 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la purification de l'acide lactique provenant de l'action de la chaux sur les hydrates de carbone en autoclave, à une température de 100°, en faisant cristalliser le lactate de chaux, puis en l'exprimant ou en le traitant par les alcools méthylique ou éthylique, et en décomposant ensuite le lactate ainsi purifié par l'acide sulfurique ou l'acide oxalique.

Procédé de liquéfaction de l'acétylène, par Claude, ingénieur à Saint-Mandé (Seine), et Hess, ingénieur, 46, rue Notre-Dame-de-Lorette. — (Br. 260352. — 12 octobre 1896. — 22 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à liquéfier l'acétylène en mélange avec des vapeurs de corps susceptibles de le dissoudre et à soumettre ce mélange aux moyens de liquéfaction connus. Dans ces conditions, l'acétylène se liquéfie sous des pressions moindres qu'à l'état pur.

Nouveau procédé d'extraction du zinc par voie humide, par Mieczuslaw Sandecki, à Varsovie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 260553. — 19 octobre 1896. — 26 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du zinc de la calamine, en soumettant cette dernière à l'action de l'ammoniaque dont la distillation laisse le carbonate de zinc.

Description. — On introduit de la calamine pauvre broyée dans la proportion d'environ 10 à 15 tonnes dans la quantité d'ammoniaque à 13° (8 à 10 %) suffisante, puis on chauffe de 60° à 85° environ, et au plus pendant une heure à deux heures en agitant. On laisse reposer, puis on distille l'ammoniaque pour en retirer le carbonate de zinc. La proportion d'ammoniaque doit être de 3 molécules environ pour 1 molécule de carbonate de zinc.

Méthode perfectionnée de traitement des algues marines pour en retirer des produits d'une certaine valeur technique, par Krefting, ingénieur à Christiana, rep. par Augier. — (Br. 260635. — 22 octobre 1896. — 30 janvier 1897).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'extraction du principe mucilagineux des algues marines par un traitement à l'acide sulfurique et aux alcalis.

Description. — Les algues sont traitées par l'acide sulfurique étendu ou tout autre acide convenable avant aucun traitement, sauf un lavage à l'eau si le besoin s'en fait sentir. La substance que l'on isole

ainsi paraît se dissoudre en liqueur alcaline, on la précipite donc de cette solution alcaline par un acide, et l'on obtient ainsi le composé mucilagnieux.

Procédé de fabrication du blanc de zinc par voie humide, par HARMGNIER, chimiste à Bruxelles, rep. par THIRION (Br. 260766. — 26 octobre 1896. — 2 février 1897).

Objet du brevet. — Fabrication du blanc de zinc par voie humide en décomposant le chlorure de zinc par la magnésie.

Perfectionnement dans le traitement des minerais de zinc et de cuivre, par KOEHLER, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 260784. — 27 octobre 1896 — 3 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les minerais de zinc et de cuivre en sulfates, par chauffage entre 300° et 500° C avec du sulfate d'ammoniaque.

Procédé perfectionné pour obtenir un blanc de plomb et du plomb métallique au moyen du sulfure de plomb, par M[lle] MC DONALD, rep. par DELOM. — (Br. 261019. — 5 novembre 1896. — 12 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'air et de vapeur d'eau soit successivement, soit simultanément sur du sulfure de plomb chauffé. Il se volatilise un sulfate basique de plomb, et il reste du plomb métallique contenant de l'argent.

Fabrication de l'hydrate de potasse au moyen d'une solution d'hydrate de potasse et d'hydrate de soude, par GROFF, chimiste à Neidelberg, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 260907. — 31 octobre 1896. — 8 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation d'hydrate de potassium au moyen des lessives de cendre de betteraves, vinasses, etc., contenant des carbonates alcalins et des chlorures alcalins.

Description. — Pour cela on traite les lessives ci-dessus indiquées par de la chaux, la liqueur ne contient plus que de l'hydrate de potassium et de l'hydrate de sodium et 1 °/₀ de chlorure de potassium. On analyse avec soin pour déterminer exactement la proportion de carbonate de potassium qu'il faut ajouter pour faire de l'hydrate de potassium et un carbonate de potassium et de sodium, puis on extrait la potasse au moyen de l'alcool.

Nouvel oxydant et ses applications, par MAICHE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 261106. — 9 novembre 1896. — 15 février 1897).

Objet du brevet. — Préparation d'un bioxyde de magnésium au moyen d'un bioxyde de calcium.

Description. — On prépare ce sel en traitant l'équivalent de chlorure de magnésium par un équivalent d'acide chlorhydrique et un équivalent de bioxyde de calcium. On élimine la chaux au moyen du sulfate de sodium, et l'on précipite le bioxyde par la soude caustique.

Procédé d'extraction de l'alumine cristalline des résidus provenant de la fabrication du gaz acétylène, par BONNET, chimiste, rep. par BOROMÉ et JULIEN. — (Br. 261247. — 13 novembre 1896. — 17 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à brûler le graphite qui se trouve dans les résidus, puis à éliminer la chaux par l'acide chlorhydrique qui laisse l'alumine cristallisée.

Procédé de conservation et d'inaltérabilité du chloroforme chimiquement pur et du bromoforme chimiquement pur, par ALLAIN, rep. par AUGIER. — (Br. 261326. — 16 novembre 1896. — 25 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de conservation du chloroforme chimiquement pur à l'aide de soufre ; procédé également applicable au chloroforme.

Description. — On prend d'abord 4 grammes de soufre traité par le double d'ammoniaque et laisse en contact 48 heures. Ce soufre est ensuite bien lavé et bien desséché, puis on l'introduit dans 1 kilogramme de chloroforme. On laisse en contact cinq minutes et l'on filtre. On conserve le chloroforme ainsi traité dans un récipient dont le bouchon est rodé et enduit d'une couche de gélatine chromée.

Perfectionnement dans les celluloses-alcalis, par CROSS, à Londres, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 261540. — 23 novembre 1896. — 3 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer la cellulose en alcali-cellulose ayant la composition approximative $C^6H^{10}O^5NaOH$, au moyen de la cellulose préalablement traitée par un acide.

Description. — 1°) Faire digérer la cellulose pendant plusieurs heures avec de l'acide chlorhydrique étendu ($HCl = 1$, $H^2O = 99$) ou avec de l'acide sulfurique ($SO^4H^2 = 2$ p., $H^2O = 98$ p.). 2°) Faire digérer la cellulose en pâte, feuilles, ou des chiffons ou du papier avec de l'acide chlorhydrique étendu $HCl = 1$ p., $H^2O = 200$ p.), puis sécher à 60°-80°. La digestion est suffisante quand la cellulose est dans l'un ou l'autre cas devenue friable. 3°) On peut encore procéder de la façon suivante : On chauffe la cellulose en pâte, chiffons, papiers, etc., avec par exemple cinq fois son poids d'acide sulfurique aqueux. ($SO^4H^2 = 2$ p., $H^2O = 100$ p.), dans un digesteur que l'on ferme et porte à la température de 130°-140° pendant quelques minutes. On retire le feu, ramène à la pression ordinaire, puis on enlève la matière traitée. On élimine l'acide en excès par lavage avec de l'eau jusqu'à ce que la cellulose contienne 50 °/₀ d'eau. On traite par la soude de manière à obtenir une combinaison contenant 40 à 50 °/₀ de cellulose, 10 à 12 °/₀ de soude caustique, et 50 à 38 °/₀ d'eau. Ce produit est excellent pour préparer le sulfocarbonate.

Procédé de préparation du benzène et autres carbures aromatiques analogues, par P[r] SCHÜLTZ, à Munich, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 2615625. — 25 novembre 1896. — 3 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les résidus de la distillation des hydrocarbures volatils en chauffant ces résidus à une température élevée de manière à les changer en hydrocarbures plus simples ou plus complexes.

Description. — On fait arriver en minces filets les résidus huileux dans des cornues ou fours à coke portés au rouge, ou bien on les introduit sous forme de vapeurs.

Procédé de préparation d'une lessive de soude caustique à l'aide de résidus de soude, par SEYFRIED, chimiste à Mulheim s/Rhin, rep. par BOROMÉ et JULIEN. — (Br. 261657. — 26 novembre 1896. — 5 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à clarifier la solution au moyen de l'oxyde de plomb.

Description. — La lessive de soude rouge sale est amenée de 36 à 40 °/₀, puis on y ajoute 1 kilogramme de nitrate de plomb dissous dans l'eau bouillante et un seau de lait de chaux. On laisse reposer et on décante la liqueur claire.

Procédé de production d'acide chlorhydrique ou de chlore et de chlorure de potassium au moyen du chlorure de calcium ou du chlorure de magnésium ou autres chlorures solubles, par SCHWARTZ et WEISHÜT. — (Br. 261774. — 1er décembre 1896. — 8 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le chlorure de calcium en chlorure de baryum. et ce dernier en chlorure de sodium.

Description. — On chauffe 100 parties de sulfate de baryte avec 20 à 50 parties de charbon, un peu de sciure de bois, 15 à 20 parties de calcaire et 40 à 60 parties de chlorure de calcium. Le chlorure de baryum formé est précipité par le sulfate de sodium d'où l'on peut extraire la soude par le procédé Solvay. On peut aussi transformer le sulfure de baryum par le chlorure de magnésium, il se produit de la magnésie que l'on peut utiliser et de l'hydrogène sulfuré, ou bien traiter la kaïnite ou la schœnite par le chlorure de baryum pour avoir du chlorure de potassium et des chlorures de magnésium. Enfin. l'oxysulfure de calcium qui s'est formé par réduction du sulfate de baryum est traité pour récupérer le soufre.

Procédé de préparation du gaz cyanogène au moyen des cyanures et régénération de ces cyanures, par MEHNER, rep par DUMAS. — (Br. 261862. — 3 décembre 1896. — 10 mars 1897).

Objet du brevet. — Electrolyse du cyanure de baryum en fusion incandescente. On fait arriver un courant d'azote avec du charbon pour retransformer le baryum en cyanure sans sortir de l'appareil.

Perfectionnement dans la fabrication des silicates de soude et de potasse, des acides sulfurique et nitrique, de la soude et de la potasse, par GARRGWAY, chimiste industriel à Londres, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 262006. — 8 décembre 1896. — 16 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer des nitrates de soude ou de potassium avec du sable de manière à les transformer en silicates et acide nitrique, et à décomposer ces silicates pour en retirer la soude ou la potasse.

Description. — On chauffe dans un four 200 parties de sable et 100 parties de nitrate de soude ou une quantité équivalente de nitrate de potasse. L'acide nitrique distille, on le reçoit dans la tour de Glover, et on l'utilise selon les besoins. Le silicate qui reste peut être traité par de la chaux pour obtenir la soude ou la potasse.

Perfectionnement dans la fabrication des agents de désinfection et blanchiment, et désodorants, et des appareils servant à cet effet, par CRONFORD, ingénieur-électricien à Londres. rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 262058. — 10 décembre 1896. — 17 mars 1897).

Objet du brevet. — Méthode de fabrication économique d'une solution chargée d'hypochlorites et d'autres composés d'une nature analogue dans le but spécifié, et qui consiste à traiter une solution saline par l'électrolyse au moyen d'électrodes séparées les unes des autres par des cellules ou des cloisons poreuses, à agiter et à refroidir simultanément la dite solution. L'appareil comprend une cuve contenant l'électrolyte, avec des moyens pour maintenir l'électrolyte froid et pour l'agiter, et des moyens tels que cellules ou cloisons poreuses pour séparer les anodes des cathodes.

Transformation du chlorure de calcium en acide chlorhydrique et en chaux, par MAISON, à Mouy (Oise). — (Br. 272238. — 18 décembre 1896. — 26 mars 1897).

Objet du brevet. — Action de la vapeur surchauffée sur le chlorure de calcium.

Procédé de fabrication de l'oxyde d'antimoine, par HAVEMANN, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 262480. — 29 décembre 1896. — 30 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans un four à réverbère du sulfure d'antimoine avec du charbon additionné de bioxyde de manganèse ou de sesquioxyde de fer ou de carbonate de chaux.

Description. — On prend pour réaliser cette préparation, une partie de sulfure, 9/10 de sesquioxyde de fer ou de bioxyde de manganèse, et 1/3 de charbon.

Nouvel antiseptique, par RAMOS GARCIA, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 262488. — 23 décembre 1896. — 30 mars 1897).

Objet du brevet. — Mélange composé de brome, d'iode, de chloral, de sulfate de soude, etc.

Description. — On prend :

Brome	1 partie	Iode	1 partie
Acétate d'alumine	1/4 —	Sulfate de soude	10 —
Acide benzoïque	3 —	Nitrate de soude	30 —
Chloral crist	10 —		

Nouvel acide dit « *Acide sulfoborique* », par DE GATSCHKOWSKI, rep. par de MESTRAL. — (Br. 262503. — 24 décembre 1896. — 30 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une combinaison (?) d'acide sulfurique et d'acide borique sous forme de liquide.

Description. — Acide sulfurique 150 parties, acide borique 150 parties. Il se forme une pâte qui se durcit peu à peu. Au bout de 2 à 3 jours, on pulvérise et additionne de 450 parties d'acide sulfurique : on chauffe le liquide laiteux formé jusqu'à disparition du louche. La solution est prête pour l'emploi.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation d'acide tribenzoylgallique, Chem. Fabrik Grunau (Landshoff et Meyer), Grunau près Berlin. — (Br. allemand C, 6416. — 29 octobre 1896. — 26 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide tribenzoylgallique consistant à agiter une solution alcaline d'acide gallique avec du chlorure de benzoyle, et, après avoir fait bouillir avec de l'eau, à purifier le produit par cristallisation.

Description. — On prépare par agitation à froid une dissolution avec :

Acide gallique	18 kil.	Eau	50 litres
Glace	100 —	Potasse caustique	22 k., 50
Dissoute dans eau	53 lit.		

Lorsque la dissolution est complète, on ajoute peu à peu, en continuant à agiter fortement :

Chlorure de benzoyle. . . . . 42 k., 500

Le dérivé tribenzoylé se sépare bientôt, partie en flocons, partie en agglomérés. On continue à agiter jusqu'à ce que toute odeur de chlorure de benzoyle ait disparu. On extrait le produit à l'eau froide pour en éliminer les produits accessoires solubles comme l'acide benzoïque, l'acide gallique, puis on fait cristalliser deux fois dans l'alcool.

L'acide tribenzoylgallique est en aiguilles blanches, brillantes, fondant à 186° C.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques, « Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse », Thann (Alsace). — (Br. allemand F, n° 9037. — 22 avril 1896. — 26 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques au moyen des acides glyoxyliques correspondants que l'on unit avec des amines aromatiques primaires pour saponifier ensuite le benzylidènanilide formé et le dédoubler en aldéhyde et amine qui peut être réemployée.

Description. — On fait bouillir pendant trois heures de l'acide anisolglyoxylique dans trois fois son poids d'aniline. On enlève l'excès d'amine par distillation dans le vide ; il se produit durant cette opération un abondant dégagement de gaz carbonique. On chauffe le résidu avec dix fois son poids d'acide sulfurique à 20-25 %, et entraîne par la vapeur d'eau l'aldéhyde formé.

Procédé de préparation d'homotropine, Dr E. Tauber à Berlin. — (Br. allemand T, n° 4939. — 2 mai 1896. — 6 mai 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'homotropine consistant à traiter par le gaz chlorhydrique un mélange de tropine et d'acide amygdalique.

Description. — On chauffe au bain d'huile à 110-120° un mélange de :

Tropine	2,8 parties	Acide amygdalique	5 parties

et dans la masse fondue, on fait passer, durant cinq heures environ, un courant de gaz chlorhydrique sec.

Procédé de préparation des acides selfoconjugués des éthers gras des phénols créosotiques, Dr G. Wendt et Dr Joh. Lehmann à Berlin. — (Br. allemand W, 12362. — 26 novembre 1896. — 6 mai 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation des sulfoconjugués des éthers créosotiques aliphatiques, consistant à mettre ces éthers en contact intime avec un excès d'acide sulfurique à une température qui ne dépasse pas 150°.

Description. Exemple. — On mélange un volume d'isovalérylgayacol et un volume d'acide sulfurique, et, en remuant constamment, on porte ce mélange lentement jusqu'à 150° C. à feu nu. On laisse ensuite en contact pendant deux heures, verse dans l'eau, neutralise par $BaCO^3$, et achève d'isoler l'acide sulfoconjugué ou ses sels par les moyens connus.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Perfectionnement dans les procédés d'extraction de l'or des minerais réfractaires, (Alliage avec le plomb), H. S. Maxim. — (Br. anglais, n° 22812 du 28 novembre 1895).

Les minerais contenant l'or à titre élevé, mais accompagnés de produits qui rendent inapplicables les procédés ordinaires d'extraction, sont traités par une méthode analogue à l'amalgamation, avec du plomb fondu dans un appareil tournant, contenant un certain nombre de balles de fer qui réalisent le mélange intime du minerai pulvérisé avec le plomb. Une atmosphère d'hydrogène ou de tout autre gaz réducteur empêche l'oxydation.

Procédé pour carburer le fer, Karl Stobrawa à Gleiwitz. — (Br. allemand St, n° 4714. — 11 septembre 1896. — 8 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de carburation du fer dans le four Martin basique, consistant à placer les matériaux de carburation à la surface du bain, à l'intérieur d'un anneau ou cadre en magnésite, ou autre substance analogue nageant à la surface du métal fondu débarrassé de scories dans toute la partie limitée par le dit encadrément.

Description. — Après la déphosphoration et l'oxydation, on élève la basicité de la scorie par une addition de chaux vive, puis on dispose à la surface du bain un anneau en fer à revêtement réfractaire de magnésite ou de dolomite. Cet appareil traverse la couche de scorie pour venir reposer sur le bain de métal où il surnage. La hauteur doit être suffisante pour dépasser la couche de scories. Au moyen d'une poche on enlève exactement toute la scorie emprisonnée dans le cadre pour mettre à nu la surface du métal.

En faisant arriver à la surface du métal ainsi nettoyé un jet continu de coke bien sec en poudre fine, le charbon est rapidement absorbé par le fer. Pour assurer une carburation régulière, on promène le cadre à la surface du bain.

En opérant ainsi, on évite que le métal reprenne du phosphore mis en liberté par le charbon qui aurait traversé la scorie fondue.

Purification des métaux fondus, J. L. Gauharou, Paris. — (Br. allemand G. n° 10726. — 23 juillet 1896. — 15 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de purification de métaux fondus, notamment de la fonte de fer, de l'acier, du cuivre, du bronze, du nickel, de l'aluminium, par le carbure de sodium.

Description. — Soit à traiter l'acier par exemple ; on tiendra compte, pour la composition finale cherchée, du carbone introduit par le carbure de sodium. L'union de ce corps avec l'acier en fusion se fait tranquillement et sans risque d'explosion. En même temps que le carbure remonte la teneur en carbone du métal, le sodium réduit les dernières traces d'oxyde et décompose les sulfures avec formation de soude, de sulfure et de sulfate de sodium qui passent dans les scories.

Procédé de préparation d'amalgame de zinc contenant de l'aluminium ou du magnésium, Dr Heinr. Wolf à Berlin. — (Br. allemand W. 12193. — 23 septembre 1897 — 18 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'amalgame de zinc contenant de l'aluminium ou du magnésium consistant à déplacer du mercure et du zinc d'un mélange de leurs sels en dissolution, par l'aluminium ou le magnésium, en employant les constituants en telles proportions qu'il en résulte un alliage contenant environ un atome de mercure ou de zinc pour cent atomes d'aluminium. Lorsqu'on opère avec le magnésium, on peut remplacer le zinc dans la liqueur par un sel d'aluminium.

Description. — On découpe de la tôle d'aluminium de 1 millimètre environ d'épaisseur en fragments de 1 à 2 millimètres de côté. Dans un matras ayant un faux fond formé par un tamis assez fin, sous lequel est disposé un ajutage permettant de vider rapidement l'appareil de sa charge liquide, on charge 10 parties d'aluminium en menues paillettes que l'on recouvre avec 20 parties d'eau. On dissout à part :

Sublimé corrosif.	2 parties
Chlorure de zinc.	1 —
Eau chaude	30 —

et on fait agir cette liqueur sur l'aluminium. On observe que le mercure et le zinc se déposent tout d'abord sur les coupes fraîches du métal ; on voit ensuite des bulles d'hydrogène se former et devenir de plus en plus grosses, et les fragments d'aluminium enflent et foisonnent avec un aspect tout particulier, les bords prenant des formes d'accordéon. Il faut saisir le moment où ces phénomènes commencent à se produire; ce qui est en général le cas après deux minutes de contact. On débouche vivement l'orifice inférieur et remplace la liqueur par de l'eau froide. Finalement, on couvre l'amalgame formé avec 100 parties d'alcool qu'on remplace par de la benzine ou un hydrocarbure analogue, lorsqu'il s'agit de conserver l'amalgame.

Lorsqu'on n'élimine pas assez vite la liqueur ; on n'est plus maître de la réaction ; la liqueur s'échauffe et décompose énergiquement l'eau ; l'oxydation se poursuit ensuite aux dépens de l'oxygène atmosphérique, et le mercure se volatilise en grande partie : en même temps le métal continue à foisonner et se résout facilement en paillettes. Il reste, lorsqu'on a fait intervenir de l'alcool, de l'éthylate d'aluminium, du mercure et du zinc métallique avec les impuretés de l'aluminium : fer, silicium, etc.

Si l'on interrompt l'action à l'instant où, comme nous l'avons expliqué, les coupes des fragments d'aluminium commencent à prendre la forme d'accordéon, qu'on lave rapidement à l'eau, puis à l'alcool, et qu'on remplace enfin ce dernier par un véhicule indifférent, l'amalgame cherché reste actif et peut être conservé. En opérant avec de l'eau bien froide, on diminue les chances de voir l'amalgame décomposer le liquide au sein duquel il prend naissance. On peut aussi travailler en liqueur alcoolique, en employant, dans ce cas, la moitié seulement de la proportion indiquée de sublimé.

On obtient un amalgame analogue, soit en frictionnant à sec l'aluminium bien décapé avec de l'amalgame de zinc, soit en amalgamant un alliage de zinc-aluminium ou zinc-magnésium.

Procédé pour extraire l'or et l'argent de leurs minerais, J. Cooke à New-York. — (Br. allemand C. 3655. — 24 juin 1896. — 22 février 1897).

Objet du brevet. — 1°) Procédé d'extraction de l'or et de l'argent consistant à traiter le minerai convenablement préparé par un chlorure alcalin, avec ou sans addition de manganèse, et par une solution de nitrate de cuivre. On ajoute encore éventuellement une solution légèrement acidulée de sel marin et malaxe le tout en une bouillie épaisse que l'on traite finalement par un acide capable de mettre du chlore en liberté. Les dérivés chlorés des métaux précieux sont ensuite traités par les procédés connus.

2°) Modification au procédé indiqué au § 1 applicable surtout à l'extraction de l'argent de ses minerais, consistant à calciner au préalable le minerai mélangé à du sel marin, et à le traiter ensuite par une solution chaude de sel marin, nitrate de cuivre et acide sulfurique.

Traitement des minerais d'argent sulfurés, E. Turner. Adélaïde (Australie). — (Br. allemand T. n° 5037. — 17 juillet 1896. — 22 février 1897).

Objet du brevet. — 1°) Procédé de traitement de minerais sulfurés d'argent consistant à chlorurer ceux-ci par l'action combinée de l'acide chlorhydrique en dissolution, et de l'acide chlorhydrique gazeux ; il est avantageux d'épuiser l'action de l'acide aqueux sur de nouvelles portions de minerai neuf, jusqu'à ce qu'on ait abouti à une solution saturée de chlorure de zinc et de plomb que l'on fait agir de nouveau sur le minerai totalement ou partiellement chloruré.

2°) Procédé pour séparer le minerai non attaqué d'avec sa gangue et d'avec les chlorures formés consistant à fondre les chlorures et à laisser déposer (?)

3°) Traitement de la masse de chlorure fondue obtenue suivant le § 2 par la vapeur d'eau et l'acide sulfureux pour obtenir une solution aqueuse que l'on fait bouillir avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. De cette solution les métaux sont séparés par les moyens connus.

4°) Utilisation de l'hydrogène sulfuré, dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique dans le traitement du § 1 pour préparer par combustion l'acide sulfureux mélangé de vapeur d'eau qu'on emploie suivant le § 3, pour dissoudre les chlorures fondus.

5°) Utilisation partielle de l'hydrogène sulfuré, dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur les minerais sulfurés, pour dégager ce nouvel acide chlorhydrique du chlorure de sodium.

Traitement des minerais d'or, d'argent, de platine, H. Frasch à Cleveland (Ohio). — Br. allemand F. 9254. — 4 août 1896. — 1er mars 1897).

Objets du brevet. — 1°) Procédé pour extraire l'or, l'argent, le platine ou autres métaux analogues de leurs gisements naturels, consistant à traiter ces gisements (*sic*), par un réactif formant avec le métal précieux une combinaison soluble à l'eau, et à amener au jour (*textuel*) la solution métallique ainsi formée.

2°) Formes spéciales d'application du procédé du § 1 consistant :

a) à faire pénétrer dans le gisement le réactif sous pression ;

b) à guider le réactif de son point d'arrivée jusqu'à un ou plusieurs points de sortie où la solution métallique formée est recueillie ;

c) à réabsorber la solution métallique par l'endroit même où l'on a fait pénétrer le réactif dissolvant ;

d) à employer le réactif en dissolution avec une solution assez dense pour chasser l'eau contenue dans les couches métallifères ;

e) à solubiliser le métal au moyen du réactif et à laver ensuite la couche traitée avec de l'eau.

Description. — Un Etat qui n'accorde de brevets qu'après examen d'une commission technique, vole à coup sûr l'argent de son client en acceptant de semblables brevets. C'est à une commission de spécialistes qu'on devrait les renvoyer.

Procédé de préparation de cuivre phosphoré par la voie humide, J. L. Leyboth à Munich. — (Br. allemand S. 10052. — 21 janvier 1897. — 11 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de cuivre phosphoré par voie humide consistant à malaxer un mélange de cuivre finement divisé avec de l'eau contenant de la gomme ou un autre épaississant convenable et du phosphore amorphe

Description. — On malaxe en une bouillie homogène :

Cuivre divisé (battitures)	55 parties	Gomme	5 parties
Eau chaude	25 —	Phosphore amorphe	10 —

Le mélange est mis en forme de briquettes, blocs, etc., pour emploi dans la préparation d'alliages.

Alliages carburés de fer, de manganèse et de nickel, R. A. Hadfield à Grove (Angleterre). — (Br. allemand H 17341. — 18 mai 1896. — 20 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alliages de fer contenant jusqu'à 1,5 % de carbone, de 3 à 8 % de manganèse, et de 10 à 16 % de nickel

Description. — Le manganèse peut être ajouté à l'alliage sous forme de ferro-manganèse riche, contenant par exemple 80 % de manganèse. Le nickel sera porté dans la charge, ou ajouté au métal fondu, sous forme de ferro-nickel ou de nickel en cubes.

Dans tous les cas il est avantageux de chauffer les matériaux qu'on ajoute successivement à la charge ou même de les fondre à part, de manière que l'alliage se fasse vite, et puisse aussitôt être coulé en lingots.

On obtient de bons résultats notamment avec l'alliage composé de :

Fer carburé et désilicé	79 kilogrammes
Ferromanganèse à 80 %	6 —
Nickel	15 —

qui conduit à un acier contenant :

Carbone (environ)	0,65 %
Manganèse	5
Nickel	14

Réduction du chrome au four électrique, Dr Aschermann à Cassel. — (Br. allemand A. 4811. — 29 juin 1896. — 22 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de réduction de l'oxyde de chrome au four électrique au moyen du sulfure d'antimoine.

Description. — L'appareil consiste en un creuset en fonte avec électrodes et couvercle mastiqués. Dans cette enveloppe on dispose un creuset en graphite où l'on charge :

Oxyde de chrome	10 parties
Sulfure d'antimoine	23 —

L'appareil hermétiquement clos, on établit l'arc. Il suffit d'un courant de 20 à 25 ampères pour réduire et fondre. A l'ouverture on trouve, dans le haut du creuset, une couche amorphe d'oxyde d'antimoine mélangé de sulfure et d'un peu d'oxyde de chrome ; en dessous un culot à structure nettement cristalline de chrome métallique mélangé d'antimoine. On divise finement ce produit et le chauffe au rouge blanc, température à laquelle l'antimoine se volatilise et laisse du chrome métallique.

Procédé de production de métaux et d'alliages. Addition à la demande de brevet A. n° 4811, Dr H. Aschermann à Cassel. — (Br. allemand A. 5051. — 23 novembre 1896. — 22 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de métaux purs et d'alliages consistant à chauffer électriquement l'oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques avec le sulfure d'un métalloïde.

Description. — Nos essais ont montré que c'est avec le sulfure d'antimoine que l'on obtient les meilleurs résultats. Le mélange de l'oxyde et du sulfure, tous deux en poudres fines, s'opère sans précautions spéciales. On le dispose dans le creuset, de manière à former la cathode. Un courant de 20 à 25 ampères suffit dans tous les cas, comme nous l'avons dit pour le chrome dans notre dernière demande de brevet A. n° 4811.

Pour l'aluminium on emploie les proportions :

Alumine	10 parties
Sulfure d'antimoine	—

De même, nous préparons un ferro-chrome ou un ferro-manganèse avec :

Sulfure de fer	10 parties	
Oxyde de chrome	11 —	(ou oxyde de manganèse 9 parties)
Sulfure d'antimoine	37 —	

Extraction de l'or des minerais antimoniés. A. Longridge à Leigh, et G. Th. Holloway à Londres. — (Br. allemand L n° 10594. — 29 juillet 1896. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé d'extraction de l'or des minerais antimoniés aurifères consistant à griller dans un four tournant un mélange de minerai brut avec du minerai ressué ou de l'antimoine métallique.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant dans l'addition de fer métallique à la charge de minerai chauffé au four tournant, de manière à réduire partiellement l'antimoine de ce minerai.

Description. — Le procédé consiste essentiellement à fondre le sulfure d'antimoine en présence d'un peu d'antimoine métallique (environ 1/50). Ce dernier dissout l'or et peut être séparé lorsqu'il s'est chargé d'une proportion suffisante d'un métal précieux.

Si l'on applique le procédé à un mélange de minerais oxydés et sulfurés, on ajoute à la charge une quantité de fer suffisante pour réduire la proportion d'antimoine voulue.

Procédé de préparation d'alliages du glucinium, Dr Louis Lehmann à Francfort s/M. — (Br. allemand L n° 10729. — 21 septembre 1896. — 6 mai 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation de glucinium sous la forme d'alliages consistant à chauffer au blanc un mélange d'une combinaison oxydée, naturelle ou artificielle, du glucinium avec du charbon et avec le métal qu'on veut allier au glucinium.

2°) Modification au procédé du § 1, consistant à réduire simultanément le composé du glucinium oxydé, et l'oxyde du métal à allier.

Description. — Soit à préparer par exemple, un alliage de cuivre et de glucinium ; on emploiera le cuivre sous forme de limaille, battitures, débris de fils etc., en mélange intime avec la glucine et du charbon dans la proportion de 2 à 1. On expose le tout à la chaleur blanche, éventuellement avec le concours de l'arc voltaïque, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxyde de carbone.

L'alliage formé se sépare facilement d'avec le carbure métallique formé simultanément en plus ou moins grande proportion.

On peut rendre le procédé quasi continu en opérant dans un creuset dont le fond est percé d'une ouverture munie d'un tampon qu'on enlève de temps à autre pour recharger à nouveau après chaque coulée.

ELECTROTECHNIQUE

Procédé de réduction de combinaisons organiques par voie électrochimique, Dr Karl Kellner à Vienne et à Hallein. — (Br. allemand K. n° 13661. — 10 février 1896. — 3 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour la réduction continue de combinaisons organiques, applicable spécialement à la production d'azo et d'hydrazodérivés consistant à mettre la combinaison à réduire, sous un état approprié, au contact d'une couche de mercure tenant en dissolution de l'amalgame alcalin. Le mercure sert à la fois de cathode dans la cellule de réduction, et d'anode dans une cellule voisine où il se charge continuellement de métal alcalin produit par la décomposition électrolytique de chlorure ou de tout autre sel alcalin.

La consommation et la production de l'amagalme alcalin sont réglées de telle sorte que le titre de cet amalgame demeure constant.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de cyanodérivés au moyen de carbures métalliques. Addition au brevet n° 88363, (demande C. n 5531), Dr N. Caro à Berlin, et Dr A. Frank à Charlottenburg. — (Br. allemand C. 5877. — 30 novembre 1895. — 14 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet n° 88363, pour la production de composés cyanés au moyen des carbures métalliques consistant à traiter ceux-ci, non par l'azote libre, mais par un composé azoté qui rende inutile l'action concomitante de la vapeur d'eau.

Description. — On peut donner naissance à des composés cyanés en faisant agir sur les carbures un composé azoté tel que le concours de vapeur d'eau devienne inutile. Ainsi, on peut dans le procédé de notre brevet principal, traiter le carbure métallique ou un mélange de carbures, mélangés ou non d'oxyde, d'hydroxyde ou carbonate alcalin par le gaz ammoniac. Il se forme du cyanure avec dégagement d'hydrogène presque pur, suivant l'équation :



$$CaC^2 + AzH^3 = Ca(CAz)^2 + 2H^2.$$

Le concours de vapeur d'eau n'est donc pas indispensable pour déterminer et accomplir cette réaction ; cependant la présence d'eau n'en modifie pas le sens, et paraît n'avoir pas d'action marquée sur le rendement.

Procédé de préparation de chlorates, J. Hargreaves, Farnworth près Widnes (Angleterre.) — (Br. allemand H. n° 17471. — 22 juin 1896. — 21 janvier 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de chlorates consistant à soumettre les matériaux bruts solides (cristallisés ou amorphes), à l'action du chlore et à une action simultanée qui élimine au fur et à mesure les produits chlorés les plus solubles.

2°) Application du procédé du § 1 à la fabrication du chlorate de sodium consistant à lessiver du carbonate de sodium en présence de chlore, de manière à dissoudre le chlorate soluble, et à laisser le chlorure de sodium moins soluble.

3°) Application du procédé du § 1 à la préparation du chlorate de potassium consistant à soumettre à la lixiviation, en présence du chlore un mélange de chlorure de potassium sec, et de chaux ou de magnésie, de façon à dissoudre le chlorure soluble, et à laisser le chlorate moins soluble.

4° et 5°) Description des appareils employés pour la réalisation pratique des procédés des §§ précédents.

Dans le brevet anglais du même auteur (n° 16257 de 1895), le procédé est ainsi décrit, d'après le « *Journ. of. Soc. Chem Industry.* »

Pour obtenir le chlorate de soude, le carbonate hydraté est exposé à l'action du chlore dans une tour d'absorption où s'opère en même temps la lixiviation des produits Le sel solide est supporté sur un faux fonds à la partie inférieure de la tour. Le chlore circule à travers la charge en sens inverse du liquide de lavage. Celui-ci est recueilli dans un réservoir à compartiments, dont l'un contient de la soude en morceaux reposant sur une grille. La dissolution de chlorate saturée est refoulée dans un réservoir situé au sommet de la tour d'où elle coule à nouveau, en débit régulier sur la charge. Le produit solide extrait de la tour est lavé dans un appareil centrifuge ; il reste du sel marin presque pur.

La liqueur chargée de chlorate de soude traverse plusieurs marmites à concentration, et les cristaux qui se forment, sont recueillis au fur et à mesure et essorés.

Pour fabriquer le chlorate de potasse, on fait un mélange de chlorure de potassium avec de la chaux ou de la magnésie ; le traitement est inverti en ce sens, que l'on cherche ici à éliminer les chlorures de calcium et de magnésium formés par la réaction, sels très solubles, et à laisser non dissous le chlorate de potassium En conséquence, la lixiviation s'opère à l'eau très froide, même glacée.

Suit également la description de l'appareil et l'indication des matériaux convenables et les plus économiques.

Procédé de purification de la carnallite, Dr W. Meyerhoffer à Wilmersdorf près Berlin. — (Br. allemand M. n° 13107. — 5 août 1896. — 11 février 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de purification de la carnallite naturelle consistant à chauffer ce minéral avec du chlorure de magnésium hexahydraté jusqu'à fusion aqueuse du mélange ; on sépare par un moyen mécanique quelconque la partie fondue ou dissoute d avec la fraction insoluble.

2°) Modifieation au procédé du § 1 consistant à soumettre la carnallite sans addition aucune à l'action d'une température d'environ 265°, à laquelle le chlorure de magnésium hexahydraté contenu dans le minéral entre en fusion, et dissout le chlorure de potassium qui peut ainsi être séparé mécaniquement.

Description. — Le nouveau procédé consiste essentiellement à chauffer la carnallite à une température d'environ 167°, où e le se sépare en ses constituants ; l'hexahydrate chloro-magnésien fondu dissout le chlorure de potassium. Il est commode d'ajouter au minéral un excès de chlorure de magnésium hexahydraté qui rend la masse plus fluide et facilite la séparation par l'essoreuse.

Procédé de préparation continue de l'ammoniaque au moyen de l'air atmosphérique, Dr C H. Mehner à Charlottenburg. — (Br allemand M n° 11709. — 11 avril 1895. — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication continue de l'ammoniaque au moyen de l'azote atmosphérique consistant à chauffer au four électrique un mélange de charbon, et d'alcali caustique ou carbonaté, (ou de terre alcaline) en présence d'air. Le cyanure formé est entraîné en vapeur et condensé dans un réfrigérant convenable garni de charbon, ou il est soumis à l'action de la vapeur d'eau Il se forme de l'ammoniaque et un mélange de charbon et d'alcali carbonaté qu'on emploie pour une opération suivante.

Description — Dans la première partie de son procédé, l'auteur utilise les réactions connues qui, par fusion d'un mélange d'alcali ou de carbonate alcalin et de charbon en présence de l'air, dans un four à réverbère électrique, donnent naissance à du cyanure. Ce composé formé dans la zone la plus chaude du four est entraîné de haut en bas, dans le sens de marche de l'air ; une couche de charbon disposée dans un appareil sous-jacent rigoureusement à l'abri de l'air, retient le cyanure fondu, ou entraîné à l'état de vapeur. Si l'on dirige par intermittence sur ce mélange convenablement chauffé de charbon et de cyanure un courant de vapeur d'eau, il se forme de l'ammoniaque qu'on recueille par les moyens connus.

Procédé de fabrication de l'acide oxalique, G. F. Zacher à Hambourg. — (Br. allemand Sch. n° 11011. — 17 septembre 1895. — 25 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide oxalique au moyen de cellulose ou de matières premières en contenant, consistant à soumettre la cellulose à l'action des alcalis fondants à une température de 180° C au plus, dans une marmite où l'on fait le vide. Il est avantageux que les matériaux cellulosiques aient été au préalable bien séchés et privés d'air par chauffage dans le vide.

Description. — Une grande marmite en fonte, munie d'agitateurs et chauffée par un double fond, est mise en communication avec un aspirateur ou une pompe à vide par l'intermédiaire d'un condensateur. Dans le récipient chaud on charge la quantité de sciure de bois ou autre matière cellulosique convenable pour une opération, et porte la masse, en faisant le vide et agitant, jusqu'à 70° C environ. Lorsque le produit est sec, on introduit par aspiration dans l'appareil, la lessive de soude de convenable concentration préalablement chauffée, et on pousse peu à peu la température, tout en maintenant la pompe et l'agitateur en mouvement jusqu'à 180°. Vers la fin de la réaction, on peut ajouter une certaine quantité d'oxydant.

La masse est reprise dans l'appareil par l'eau bouillante, étendue ensuite à convenable concentration dans une cuve ou dans un bac à agitateur, et la liqueur obtenue, filtrée au besoin, est précipitée par la chaux. Il se sépare de l'oxalate de calcium tout à fait blanc et pur.

L'acide déplacé du sel calcaire par l'acide sulfurique est suffisamment pur après une seule cristallisation.

Procédé de préparation du soufre doré d'antimoine, Bertsch et Harmsen à Lunebourg. — (Br. allemand B. n° 19733. — 10 octobre 1896. — 11 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de soufre doré par l'action des acides sur les solutions de sulfoantimoniates en présence d'acide antimonique ou d'autres combinaisons antimoniées qui, sous l'action de l'hydrogène sulfuré, fournissent du sulfure d'antimoine.

Description. — Dans une marmite communiquant avec un jeu d'orgue, on attaque 60 kilogrammes d'antimoine, grossièrement pulvérisé par 310 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé, et 70 kg 5 d'acide nitrique à 44 %. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent, régénèrent de l'acide nitrique dans l'appareil de condensation.

La solution de chlorure d'antimoine obtenue est envoyée dans une cuve à agitateur contenant 1000 litres d'eau, où l'on verse, aussitôt après, une dissolution de 400 kilogrammes de sel de Schlippe dans environ dix fois son poids d'eau, jusqu'au moment où l'on perçoit une légère odeur d'hydrogène sulfuré. On ferme la cuve et laisse l'agitateur en mouvement, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré libre soit absorbé ; on continue à opérer de même, par additions successives de solution de sulfo-antimoniate, jusqu'à ce que le gaz sulfhydrique mis en liberté par l'action de l'acide sur la solution sulfo-antimonique cesse d'être absorbé.

On recueille le sulfure d'antimoine formé qu'on sèche et moud suivant les procédés habituels.

Procédé de préparation de cyanures alcalins, Dr G. Petschow à Danzig. — (Br. allemand P. n° 8571. — 17 décembre 1896. — 11 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de cyanures consistant à envoyer dans une masse d'alcali fondu, additionné ou non de cyanure, un courant de gaz azoté qui peut n'être pas entièrement privé d'oxygène, accompagné ou non d'ammoniaque, et entraînant une certaine proportion de charbon pulvérisé ou d'un hydrocarbure

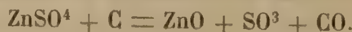
Description. — Le bain d'alcali fondant, auquel on peut ajouter une certaine proportion de cyanure pour en élever la température, est contenu dans un grand creuset à couvercle percé d'une ouverture. Par celle-ci pénètre le tuyau adducteur, par où l'on injecte dans le bain, de l'azote mélangé d'un hydrocarbure comme l'acétylène par exemple, entraînant éventuellement du charbon pulvérisé.

Le rendement est meilleur lorsqu'on évite un excès de charbon ou de gaz hydrocarburé ; au contraire, un excès d'azote, mélangé ou non d'ammoniaque, agit favorablement.

Procédé de préparation de l'oxyde de zinc, Dr Wilh-Hampe et Dr Carl. Schnabel à Klausthal. — (Br. allemand H. n° 17570. — 17 juillet 1896. — 15 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'oxyde de zinc consistant à chauffer à une température uniforme et exactement réglée de 650° C un mélange de sulfate de zinc anhydre, et de charbon finement divisé.

Description. — Le procédé utilise, pour la fabrication industrielle de l'oxyde de zinc, la réaction :



$$ZnSO^4 + C = ZnO + SO^3 + CO.$$

La formation concomitante d'acide sulfurique anhydre, ou d'acide fumant riche, est sans doute l'objet principal qu'on a visé. La description est sobre de détails. Elle dit seulement qu'il est important de sécher à fond le vitriol de zinc, et que le mélange avec le charbon pulvérisé doit être très intime. Il convient aussi que la température doit bien réglée à 650° environ, pour éviter la dissociation de l'anhydride sulfurique en $SO^2 + O$.

Procédé de préparation de nitrites, Dr A. Knop à Rheinau (Baden). — (Br. allemand K. n° 14886. — 15 février 1897. — 25 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des nitrites consistant à chauffer des nitrates avec du charbon notamment sous la forme de coke, en présence d'alcali caustique

Description. — On délaie dans 120 kilogrammes de soude caustique fondue, 31 kilogrammes de coke. La masse est refroidie et concassée.

D'un autre côté, on fond dans une marmite à agitateur, 300 kilogrammes de salpêtre avec 120 kilo-

grammes de soude caustique à 90 %, et l'on porte dans la masse fondue les fragments de charbon emprisonné dans l'alcali caustique, préparés suivant l'opération ci-dessus.

La réaction se produit sans emballement, et s'achève dans l'espace de 3 à 4 heures. La réaction est très nette et donne un rendement voisin de celui qu'exige l'équation :



$$2NaAzO^3 + 2NaOH + C = 2NaAzO^2 + Na^2CO^3 + H^2O.$$

Les sels produits se séparent facilement par cristallisation.

Procédé pour extraire de la monazite un mélange de terres contenant environ 50 % de thorine. Dr M. Fronstein et Dr Jul. Mai à Heidelberg. — (Br. allemand F. n° 9258. — 4 août 1896. — 5 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir un mélange de terres riches à 50 % environ de thorine, consistant à calciner les oxalates des terres rares obtenues par le traitement de la monazite, ajoutant au résidu de la calcination de l'acide chlorhydrique concentré, et évaporant jusqu'à ce que le résidu ne dégage plus de vapeurs chlorhydriques ; repris par l'eau, ce résidu laisse un mélange insoluble contenant environ 50 % de thorine.

Description. — La monazite est attaquée, suivant les procédés habituels, par l'acide sulfurique concentré. On reprend par beaucoup d'eau et précipite les terres rares de la liqueur filtrée, sous la forme d'oxalates.

Dans un creuset en fer on calcine ces oxalates au rouge sombre ; le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et, sans filtration, évaporé à siccité. Le résidu brun foncé est calciné doucement, à feu nu, de préférence sur une plaque de carton d'amiante, jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur presque blanche, et ne dégage plus qu'une odeur chlorhydrique très faible.

En reprenant le produit calciné, après refroidissement par l'eau froide, la plus grande partie des terres du cérium se dissout, tandis que presque toute la thorine et les terres analogues restent insolubles. On lave à l'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de trouble avec l'oxalate d'ammoniaque.

L'insoluble qui contient près de 50 % de thorine, est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et la liqueur, étendue d'eau, est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. On sépare par cristallisation en liqueur d'ammoniaque ou en milieu sulfurique les dernières traces de terres du cérium.

Dans 120 grammes d'oxalates bruts de la monazite, on a obtenu par ce procédé, 88,6 de thorine.

Préparation d'acide cyanhydrique, A. K. Huntington à Londres. — (Br. allemand, H. n° 16931. — 31 janvier 1896. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide cyanhydrique par déflagration d'un mélange de gaz acétylène et de *protoxyde d'azote.*

Description. — L'expérience a montré que le mélange qui donne les meilleurs rendements se compose de:

Protoxyde d'azote	105 volumes
Acétylène	100 —

On se sert de ce mélange pour actionner un moteur à gaz ordinaire à allumage électrique. Les gaz qui sortent du cylindre traversent une série d'appareils à absorption, où ils abandonnent l'acide cyanhydrique formé en vertu de l'équation :



$$C^2H^2 + AzO = CAzH + CO + H\ (?)$$

Le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone est recueilli dans un gazomètre pour être appliqué à tel usage convenable : chauffage ou force motrice.

Extraction du chlorure ou du sulfate de potassium. Addition à la demande du brevet M n° 12107, Dr W. Meyerhoffer à Wilmersdorf près Berlin. — (Br. allemand M n° 13394. — 12 novembre 1896. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du chlorure ou du sulfate de potassium des produits naturels ou artificiels contenant ces sels, consistant à traiter ces produits par l'hexahydrate de chlorure de magnésium, comme il est indiqué dans le brevet principal M. n° 13107. Le chlorure de potassium se dissout dans la solution d'hexahydrate, tandis que le sulfate de potassium se transforme, par double décomposition, en sulfate de magnésium insoluble dans cet hexahydrate et chlorure de potassium.

Procédé de préparation d'aluminates alcalins, Dr A. Peniakoff à St-Pétersbourg. — (Br. allemand P. n° 7814. — 19 novembre 1895. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'aluminates alcalins ou alcalino-terreux consistant à calciner un mélange d'une substance aluminique convenable avec un sulfate alcalin ou alcalino-terreux, en présence d'une quantité de charbon telle, que tout le soufre soit éliminé à l'état de gaz sulfureux, et qu'il n'y ait point de sulfure dans le produit calciné

Description. — On fait un mélange contenant une proportion de sulfate alcalin équivalente à l'alumine de la matière première traitée. On emploie le charbon sous forme de coke, mais seulement dans la proportion du quart de la dose employée d'habitude pour la réduction complète du sulfate. La charge doit être finement pulvérisée et en mélange très intime.

On utilise le gaz sulfureux qui se dégage pour la fabrication de l'acide sulfurique, des sulfates, etc. La masse calcinée est lessivée et traitée suivant les méthodes habituelles.

Prosédé de préparation du sulfure d'aluminium, F. Raynaud à Moustiers-sur-Sambre. — (Br. allemand R 10297. — 19 mai 1896. — 20 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du sulfure d'aluminium par l'action de l'hydrogène sulfuré sur un mélange de charbon et d'alumine ou de sulfate d'alumine, éventuellement en présence d'oxydes métalliques.

Description. — On forme des briquettes avec un mélange d'alumine et de coke pulvérisé, et soumet la masse, chauffée au rouge vif, dans une cornue à l'action d'hydrogène sulfuré sec, débarrassé autant que possible d'oxygène.

Préparation d'acide borique et de borax, SCHUSTER et WILHELMY à Gœrlitz. — (Br. allemand Sch. 12344. — 18 février 1897. — 26 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour extraire le borax ou l'acide borique de la boronatrocalcite de la pandermite, de la colemanite, et autres roches analogues contenant du borate de chaux, consistant à combiner tout ou partie de la chaux contenue dans la matière première à l'acide fluorhydrique employé sous forme d'acide libre ou de fluorure de sodium.

Description. — La roche boratée est finement moulue et empâtée avec de l'eau en bouillie claire. Suivant la nature du minéral traité, et suivant qu'on veut préparer du borax ou de l'acide borique, on ajoute les doses voulues d'acide fluorhydrique, ou de fluorure de sodium, ou d'acide et de carbonate de sodium. La double décomposition est rapide et complète. Le fluorure de calcium formé se rassemble facilement, et la liqueur décantée, parfaitement limpide et incolore, fournit du premier jet par concentration, de l'acide borique ou du borax pur.

Le procédé peut être modifié lorsqu'on prépare du borax en attaquant le minéral par le carbonate de sodium, et seulement le quart environ de l'acide fluorhydrique qui serait nécessaire pour transformer en fluorure la totalité de la chaux.

Procédé de préparation de rubis artificiels, GIN et LELEUX, Paris. — (Br. allemand G. n° 10782. — 15 août 1896. — 18 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de rubis artificiels, consistant à volatiliser au four électrique un mélange en proportions convenables d'alumine et de sesquioxyde de chrome, et à provoquer le dépôt des vapeurs obtenues contre les parois d'un tube de dégagement et d'une chambre de condensation au sein d'un courant d'air et de gaz chlorhydrique humides.

Description. — En soumettant à l'arc voltaïque un mélange en proportions convenables d'alumine anhydre et d'oxyde de chrome, les deux oxydes se combinent. On trouve après refroidissement, une masse spongieuse verdâtre, confusément cristallisée, dont les soufflures sont tapissées de feuillets cristallins rouges ou violets.

En chauffant pendant plus longtemps, l'alumine fondue et le chromite d'alumine se volatilisent, et en recueillant ces vapeurs dans un appareil annexe, où elles sont entraînées par un courant d'air et de gaz chlorhydrique humide, on obtient des rubis sous forme de rhomboèdres assez volumineux.

CELLULOSE. — AMIDON. — SUCRE

Purification des mélasses, sirops et autres jus sucrés. CASSEL et KEMPE à Stockholm. — (Br. suédois n° 7135. — 20 septembre 1895 (Chem. Ztg.).

Le procédé consiste à cuire la dissolution sous pression avec du bisulfite de sodium ou de calcium ou simplement avec un excès d'acide sulfureux dissous dans le jus à épurer. On se débarrasse du sulfite en excès, soit par carbonatation et ébullition, soit par tout autre moyen approprié.

Préparation d'un dérivé de la cellulose, soluble dans l'eau, dit « Viscoïde », d'après le brevet n° 70999 (demande C n° 4418), CH. FR. CROSS à Londres.

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la cellulose thiocarbonatée, d'après le procédé du brevet 70999, consistant à traiter au préalable la cellulose, par un acide dilué à des températures voisines de 140°C, de manière à ce que la transformation en « viscoïde », n'exige plus ensuite que la moitié des doses d'hydrate de soude et de sulfure de carbone employées dans le brevet primitif.

Description. — 1°) La cellulose en fibre, pâte à papier, chiffon, etc., est traitée par un acide très dilué (2 °/₀ HCl ou H^2SO^4) pendant quelques heures. La cellulose se transforme en sa modification cassante.

2° On peut opérer aussi de la manière suivante : La cellulose est imprégnée d'acide dilué (2 °/₀ HCl exprimée ou essorée, puis séchée à une température de 60 à 80°. Durant le séchage, le mélange doit être maintenu homogène, (séchoir rotatif).

3° On obtient la même cellulose modifiée, en chauffant en autoclave à 120-140° C, pendant peu de temps la cellulose avec de l'eau aiguisée de 1 °/₀ H^2SO^4 ou 0,5 °/₀ HCl.

Le produit obtenu par l'un ou l'autre des moyens ci-dessus est lavé jusqu'à neutralité, puis exprimé de manière à ramener sa teneur en eau à 40-50 °/₀ au plus.

On le traite alors par la soude et le sulfure de carbone dans les conditions indiquées par notre brevet principal.

Les proportions de cellulose sèche, d'eau et de soude les plus convenables sont à peu près :

Cellulose sèche	40 à 50 parties
Eau	38 à 50 —
Hydrate de sodium (Na.OH)	10 à 12 —

Procédé d'épuration du sucre brut, Les héritiers D'EUGÈNE LANGEN à Cologne. — (Br. allemand L. 8788. — 5 avril 1894. — 15 avril 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé d'épuration du sucre brut consistant, pour éliminer la poudre ténue, à empâter le sucre brut avec du sirop non saturé à chaud, chauffer le tout pour provoquer la dissolution des grains fins et déterminer la précipitation du sucre dissous sur les plus gros cristaux.

2° Modification au procédé du § 1 consistant à employer, pour empâter le sucre brut, les sirops provenant de l'essorage du sucre raffiné par une précédente opération semblable. Par la cristallisation en mouvement on nourrit les cristaux de sucre les plus gros, aux dépens de la poudre fine qui se dissout.

Description. — On comprend que l'office des brevets ait hésité durant trois ans à accorder l'imprimatur à ce brevet qui ne contient par trace d'une invention.

ALCOOL. — FERMENTATIONS

Procédé de préparation d'une levure de Koji propre à l'expédition, Chicago-Crescent-Company, (Chicago). — (Br. allemand C. n° 5577. — 23 avril 1895 — 1er mars 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation d'une levure de koji transportable, consistant à faire fermenter du koji (substance amylacée d'origine quelconque) — de préférence après y avoir ensemencé le ferment amylacé d'une opération précédente, jusqu'à ce qu'il se développe une odeur alcoolique et à sécher la masse à basse température.

2° Préparation du terrain de fermentation amylacé consistant à faire gonfler la substance amylacée avec le moins possible d'eau bouillante ou encore mieux la vapeur de manière à l'obtenir sous la forme d'une masse grenue déjà moyennement sèche.

Procédé de préparation d'une solution de sucre périspermique fermentescible, R. D. Bailey à Gloucester et L. P. Ford à Londres. — (Br. allemand B. n° 18939. — 8 avril 1896. — 29 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une solution fermentescible au moyen du périsperme des céréales, avec les drêches de brasserie ou de distillerie, consistant, après que ces drêches ont été débarassées de leur amidon ou des hydrates de carbone facilement saccharifiables qu'elles contiennent, à les soumettre à l'action d'un acide dilué en vase ouvert ou clos.

Description. — Les marcs ou drêches sont d'abord décoctionnés à l'eau pour gonfler et crever les cellules d'amidon. Après refroidissement on ajoute de la diastase pour saccharifier l'amidon, puis à peu près 1 % d'acide sulfurique, phosphorique ou autre acide convenable. Le tout est décoctionné à nouveau pendant 1 heure en vase ouvert. Ce traitement agit sur le tissu cellulaire du marc et transforme environ 30 à 40 parties sur les 55 parties d'hydrate de carbone que contiennent ces marcs en sucre perispermique ou furfurique (furfuroidzucker).

La solution est neutralisée par addition de carbonate de chaux. On brasse soigneusement puis abandonne à la clarification. La liqueur décantée est traitée suivants les procédés habituels de la distillerie.

Emploi de topinambour pour la production de la levure, H. Schowell à Magdeburg-Sudenburg. — (Br allemand Sch. n° 11308. — 1er février 1896 — 25 mars 1897).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de levures au moyen de moûts de topinambours consistant à débarrasser ceux-ci de leur albumine par l'action de liqueurs peptonisantes acides qu'on renouvelle de temps à autre jusqu'à élimination aussi complète que possible des substances albuminoïdes.

Description. — On traite les topinambours lavés, entiers ou contusés de dix à douze fois par de l'eau acidulée contenant de l'acide sulfurique ou autre acide analogue et marquant environ 2 degrés de l'aréomètre Ludersdorf. Au lieu d'eau, on peut employer de la mélasse étendue A chaque traitement on fait usage de liquide neuf et l'on chauffe vers 55° C en laissant en contact pendant deux heures. La liqueur acide enlève aux topinambours leur substance amère. Après chaque traitement on soutire la liqueur, y ajoute, dans le cas où l'on a employé de l'eau seule à l'extraction, de la mélasse ou un jus sucré quelconque et filtre Le moût obtenu peut servir à la production de levure.

Cette description, que nous traduisons textuellement, n'est pas claire. Si l'acide extrait la substance amère, celle-ci se retrouve dans les extraits successifs qui contiennent d'ailleurs les produits de saccharification de la substance amylacée du topinambour La levure trouve dans ce milieu toutes les substances qu'on eût obtenues en saccharifiant à l'acide, en une seule opération.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé de préparation d'un aliment offrant une composition voisine de celle du lait de femme. Deuxième addition au brevet 85571. — « Dresdener Molkerei » Gebruder Pfund, à Dresde. (Br. allemand D. 7661. — 23 juillet 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — 1° Dans le procédé breveté sous le n° 85571 pour la préparation d'un aliment dont la composition se rapproche de celle du lait de femme, remplacement du blanc d'œuf, en partie ou totalité, par une quantité de jaune d'œuf équivalente comme poids d'albumine.

2° Application de cette même modification au procédé du brevet 90910.

Description. — Emploi du jaune de l'œuf seul.

Le jaune d'œuf contenant :

Albumine sèche	15,4 %
Corps gras	28,8 %

on ajoutera au lait étendu d'après les indications de nos précédents brevets, les doses suivantes :

Albumine sèche	0,38 %
Corps gras	2,4
Sucre de lait	4,2

ce qu'on pourra faire en employant, au lieu de lait, de la crème à 8,8 % de beurre, qu'on étend d'un volume et demi d'eau et dans laquelle on émulsionne :

Jaune d'œuf liquide	2,57 %	(= 0,38 % albumine sèche et 0,7 % corps gras.
Sucre de lait stérilisé	4,2 %	

Ce mélange offre, à peu de chose près, la composition du lait de femme, sauf la différence dans la nature de l'albumine.

Emploi de l'œuf entier. La composition totale de l'œuf peut être admise :

Albumine sèche.	14,1 %
Corps gras (huile d'œufs du jaune).	10,9 %

Avant, par exemple, une crème à 9.2 % de beurre, que l'on étend d'une fois et demie son volume d'eau, on ajoutera :

Œuf entier (mélange de jaune et blanc)	2,8 %	(= 0,38 albumine sèche et 0,3 graisse).
Sucre de lait stérilisé.	4,2 %	

Procédé pour enlever le corps gras du cacao d'avoine, Kasseler Haferkakaofybrik « Hansen et Cie », à Kassel. — (Br. allemand K. 14137. — 27 juin 1896. — 29 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour enlever le corps gras du cacao d'avoine, consistant à traiter le mélange de cacao et de farine d'avoine, après qu'on l'a broyé, mis en forme et enveloppé de papier d'étain percé de trous, par l'éther ou par un solvant analogue, de manière à enlever le plus possible le corps gras sans modifier la forme commerciale sous laquelle le produit est vendu.

Description. — On mélange suivant les procédés habituels de fabrication le cacao avec son poids de farine d'avoine et éventuellement avec des sels nutritifs (phosphates ou autres). On met en tablettes pesant 10 grammes environ qu'on enveloppe de feuille d'étain perforée de trous. On expose le produit disposé dans des châssis convenables à l'action des vapeurs d'éther ou d'autres solvants analogues des corps gras.

Procédé de préparation d'un succédané du café au moyen des déchets du malt torréfié et du malt non torréfié, Thedens Hyatt, à Londres. — (Br. allemand H. 18059. — 1er décembre 1896. 6 mai 1897.

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un succédané du café consistant à torréfier des déchets de malt (germes et poussière de malt , au besoin après les avoir ramollis dans l'eau sucrée ; on mélange avec une certaine proportion de malt non torréfié, soumet le tout à une fine mouture, empâte avec de l'eau pour malaxer et sèche enfin le produit qui est ainsi prêt pour la vente.

Description. — Les déchets du malt (germes et poussière) sont torréfiés éventuellement après avoir été ramollis dans de l'eau sucrée. La caramélisation achevée, on mélange 1 partie du produit torréfié avec 2 parties de malt ordinaire, et met le tout en poudre fine. Dans le cas où la couleur du mélange n'est pas assez homogène, on rebroie à nouveau, humecte avec de l'eau, qui reporte la couleur du produit torréfié sur le malt, et sèche finalement à basse température.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Procédé de préparation de savon en poudre, J. W. Bowen, à Baltimore. — (Br. allemand B. 19712 — 5 octobre 1896 — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de poudre de savon, consistant à additionner la cuite de savon d'une solution chaude de colle de gélatine pour granuler la pâte de savon.

Description. — On saponifie une graisse animale ou une huile, suivant les procédés habituels, en employant :

Corps gras.	100 kil.
Soude à 35°B.	96 lit.

La graisse est d'abord chauffée vers 55-60°, puis, après addition de lessive caustique, on porte à 75° environ et remue intimement le mélange. La saponification achevée, on ajoute :

Solution de colle gélatine à 28°B	180 litres
Silicate de soude à 35°B	80 kil.

On peut se dispenser d'ajouter le silicate alcalin. La solution de gélatine doit toujours être récente. Le produit est soigneusement malaxé, puis abandonné pendant une heure à lui-même. Il est en masse granuleuse fine qu'on sèche sur des claies ou des plaques à température modérée. Après quarante-huit heures d'étuve la poudre de savon obtenue peut être tamisée ; elle est alors prête pour la vente.

Procédé de purification de l'huile de ricin, C. Reich, à Spandau. — (Br. allemand R. 10851. — 1er septembre 1896, — 29 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration de l'huile de ricin consistant à laver par battage, dans un appareil clos, une dissolution de cette huile dans deux fois son poids d'alcool absolu avec 2 parties d'eau distillée chaude.

Description. — Nous opérons sur de l'huile de ricin de premier choix, huile d'Italie exprimée à froid. Dans un appareil clos muni d'un agitateur à palettes et d'un double fond permettant de chauffer ou refroidir le contenu, on mélange 1 partie d'huile de ricin et 2 parties d'alcool absolu, en chauffant la masse vers 50-60°C. Lorsque la dissolution est complète, on introduit dans l'appareil 2 parties d'eau distillée, au préalable chauffée vers 60°. On agite activement pendant deux à trois heures ; puis, après un temps de repos, on sépare l'huile d'avec l'alcool étendu.

CIRES. — RESINES. — VERNIS

Procédé de préparation d'un vernis anti-rouille au moyen des peroxydes des terres de la cérite, Dr Bernhard Kosmann, à Charlottenburg. — (Br. allemand K. no 14670. — 15 décembre 1896. 22 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de vernis pour métaux consistant à incorporer dans un vernis à l'huile de lin un peroxyde ou un mélange de peroxyde des terres de la cérite (cérium, didyme, lanthane) On peut ajouter à ce vernis un siccatif fabriqué en cuisant de l'huile de lin avec l'un de ces mêmes oxydes, de l'acide borique et, suivant les besoins, y incorporer du graphite, du noir de fumée ou tout autre corps indifférent.

Description. — Les superoxydes employés dans notre préparation sont lavés à l'eau ammoniacale additionnée d'eau oxygénée jusqu'à réaction neutre, séchés, calcinés jusqu'à élimination de l'eau, mais avec ménagement pour empêcher toute réduction. Ils se présentent alors sous la forme d'une poudre rougeâtre ou orangée, suivant que tel peroxyde domine dans le mélange.

On cuit de l'huile de lin avec une certaine dose de ces peroxydes et une quantité correspondante d'acide borique. Le siccatif ainsi obtenu est ajouté en proportion convenable au vernis à base d'huile de lin dans lequel on a délayé et malaxé à la molette une certaine quantité des mêmes peroxydes.

Procédé de préparation d'une masse isolante, P. Jaussen, à Bruxelles. — (Br. allemand J. no 3779. — 17 octobre 1895. — 8 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une masse protectrice et isolante, consistant à dissoudre 19 parties de résine Damar et 5 parties d'asphalte dans 20 parties d'essence de térébenthine, à concentrer cette solution à 20 ou 25°B., puis à y incorporer à la température de 80 à 100°C., en malaxant continuellement, un mélange de :

Graphite	28 parties
Kaolin	28 »
Résine térébenthine	21 »

Le produit obtenu est, après refroidissement, mis en poudre fine et, pour l'emploi, mis en contact avec de la benzine et étendu au pinceau.

Description. — Dans un appareil à dissolution, muni d'un agitateur qu'on maintient continuellement en mouvement, on dissout à chaud :

Résine dammar (Copal tendre)	19 parties
Asphalte	5 »
Dans essence de térébenthine	20 »

Après une demi-heure environ, on a une solution bien homogène marquant de 20 à 25°B. On maintient à 80-100° et incorpore à la masse un mélange de :

Graphite	28 parties
Kaolin	28 »
Térébenthine	21 »

On obtient un produit sec et pulvérisable à froid que l'on réduit en poudre fine dans un moulin à couleurs.

Pour l'emploi, on délaie la masse dans son poids environ de benzine.

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé de préparation de solutions concentrées de parfums, « Ulmer Reisstarke Fabrik » H Mack, à Ulm. — (Br. allemand U. no 1144. — 1er juin 1896 — 21 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de solutions de parfums très concentrées, consistant à extraire le parfum des solutions alcooliques étendues d'eau, au moyen de graisses inodores, notamment au moyen de la vaseline fondue.

Description. — Nous agissons sur les solutions alcooliques concentrées, telles qu'on les obtient dans l'industrie en battant les graisses enfleurées avec de l'alcool.

Ces solutions sont étendues jusqu'à un certain point (?) avec de l'eau, puis agitées dans un malaxeur spécial, pouvant être chauffé, avec une graisse inodore fondue, par exemple avec de la vaseline. En raison de la dilution de la liqueur alcoolique le parfum passe dans la vaseline.

Ce procédé ne permet pas seulement d'obtenir des pommades parfumées aussi concentrées qu'on le désire ; mais encore il donne le moyen de préparer des mélanges, des bouquets homogènes de divers parfums en solution dans la graisse. Les solutions concentrées de corps odorants dans la vaseline permettent de parfumer avec une très petite quantité de matière un poids donné d'amidon : étant dissous dans une graisse inaltérable et protégés par elle, ces parfums ne risquent pas de rancir et se dissipent plus lentement.

Séparation de la vanilline d'avec l'aldéhyde m-méthoxysalicylique, Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand S. 9776. — 21 septembre 1896. — 18 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation de la vanilline d'avec l'aldéhyde m-méthoxysalicylique, consistant à transformer le mélange des deux aldéhydes en solution aqueuse, en sels de calcium, baryum, strontium, magnésium ou zinc ; le sel soluble de la vanilline est séparé par filtration d'avec le sel de la m-méthoxysalcylaldéhyde insoluble.

Description. — 1 kilogramme du mélange de vanilline et d'aldéhyde m-méthoxysalicylique est dissous dans l'éther et la dissolution est envoyée dans 100 kilogrammes d'eau contenant en suspension (?) 1/2 kilogramme d'hydroxyde de calcium. On agite soigneusement, la vanilline se dissout, tandis que

la m-méthoxysalicylaldéhyde forme un sel de calcium jaunâtre insoluble. On filtre et isole les isomères par déplacement à l'acide et extraction à l'éther.

Préparation de menthol, « Vereinigte Chininfabriken » Zimmer et Cie, à Francfort. — (Br. allemand V. n° 2695. — 5 août 1896. — 18 mars 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé pour mettre le menthol sous une forme convenable pour l'usage interne, consistant à dissoudre le menthol dans son éther valérique (valérianique).

2° Moyen d'obtenir la solution de menthol dans le valérate de menthol, consistant, dans la préparation de cet éther, à opérer avec un excès de menthol de manière que le produit contienne déjà par avance une certaine dose de menthol libre qu'on dose et qu'on ramène au titre voulu.

Description. — On peut dissoudre le menthol pur dans le valérate également pur ou opérer suivant le § 2 en dosant la proportion d'éther par saponification dans le produit de l'éthérification du menthol par l'acide valérique. Les proportions convenables varient de 10 à 30 % de menthol contre 90-70 % de valérate de menthol.

Procédé de préparation d'iso-eugénol, F. Fritzsche et Cie, à Hambourg-Uhlenhorst. — (Br. allemand F. 9378 — 5 octobre 1896. — 22 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour extraire l'iso-eugénol de l'essence de girofles, en isolant en même temps le terpène contenu dans cette essence, consistant à envoyer celle-ci peu à peu dans une lessive alcaline bouillant dans un appareil distillateur muni d'un condensateur ; l'eau condensée, séparée de l'huile entraînée, est remise au fur et à mesure dans l'appareil.

Description. — Dans un appareil distillatoire avec col de cygne et réfrigérant descendant, on charge 32 kilogrammes de lessive de potasse à 50 % et 30 kilogrammes de lessive de soude à 60 % d'hydrate. On fait bouillir, et lorsque la température atteint 170°C., on fait arriver en mince filet, dans l'alambic, au moyen d'un entonnoir à robinet, 10 kilogrammes d'essence de girofle. Il passe avec l'eau une huile à odeur agréable qu'on sépare ; l'eau est renvoyée dans l'appareil dont la marche est réglée de telle sorte que la température ne dépasse pas 190°C. Lorsqu'il ne distille plus d'huile odorante, on vide l'alambic au moyen d'un robinet inférieur. Après refroidissement, on sépare l'iso-eugénate alcalin d'avec la portion liquide de la lessive, déplace l'iso-eugénol par un acide et l'entraîne par la vapeur d'eau. On le purifie par les moyens connus.

Procédé de préparation du musc artificiel. Addition au brevet n° 47559. — Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, à Thann (Alsace). — (Br. allemand F. 9186. — 30 juin 1896. — 26 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du musc artificiel d'après le procédé du brevet n° 47599, avec cette modification, qu'au lieu des hydrocarbures ou phénoléthers indiqués audit brevet et dans le brevet additionnel n° 62362, on nitre ici les aldéhydes dérivés de ces composés par introduction d'un groupe aldéhydique dans leur molécule, c'est-à-dire :

La méthylbutylbenzaldéhyde ;
la diméthylbutylbenzaldéhyde ;
la méthylméthoxylbutylbenzaldehyde.

Description. — L'exemple suivant indique la marche à suivre pour nitrer les aldéhydes en question. Dans 100 parties d'acide nitrique à 99-100 %, bien refroidi, on introduit peu à peu 10 parties de diméthylbutylbenzaldéhyde (fondant à 60°, bouillant à 265°). Après quelques heures de contact à froid, on verse sur de la glace, recueille le précipité et le purifie par cristallisation dans l'alcool.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Procédé pour rendre inoffensif le gaz sulfureux contenu dans les produits de combustion des charbons, E. Pollacseck, Budapest — (Br allemand P n° 8444 — 12 octobre 1896. — 8 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour fixer le gaz sulfureux résultant de la combustion des charbons consistant à pulvériser dans la chambre de combustion de l'eau contenant en dissolution de la chaux vive ou d'autres bases ; le gaz sulfureux est fixé, tandis qu'il se forme une certaine proportion de gaz d'eau qui augmente l'effet calorifique.

Description. — On pulvérise par un jet continu d'air à la surface du combustible incandescent, un brouillard d'eau de chaux ou d'eau contenant un autre alcali dont la proportion est réglée d'après la quantité de gaz sulfureux que peut dégager le combustible. La liqueur absorbante est distribuée sur toute la surface du foyer aussi bien dans la zone réductive que dans la zone oxydante. L'acide sulfureux est fixé par la chaux et demeure avec les mâchefers sous forme de scorie inoffensive ; le gaz produit par la dissociation de l'eau au contact du charbon incandescent exalte l'effet calorifique du combustible.

Procédé de distillation de la sciure de bois agglomérée avec du goudron, Dr Heinr. Propfe, à Mannheim. — (Br. allemand P. 8198. — 22 mai 1896. — 11 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir les produits volatils condensables de la distillation du bois en sciure en même temps que d'autres produits utilisables, consistant à mélanger la sciure avec du goudron, former le tout en blocs ou briquettes que l'on soumet, dans des appareils appropriés, à la distillation sèche. Les produits volatils condensés sont séparés comme à l'ordinaire en goudrons et solution aqueuse ; les premiers sont soumis à la distillation fractionnée, tandis que la liqueur aqueuse est traitée suivant les procédés connus, pour en isoler l'acétone, l'alcool méthylique et l'acide acétique.

Description. — Pour 2 parties de sciure, il faut environ 1 partie de goudron pour obtenir une masse agglomérée qu'on puisse former à la presse à main ou à la presse mécanique en blocs ou briquettes qu'on distille dans des appareils convenables.

Les produits non gazeux de la distillation se séparent en une fraction aqueuse et en huiles qu'on dé-

cante. Ces dernières sont soumises à la distillation fractionnée. Quant à la liqueur aqueuse, on la traite suivant les procédés ordinaires pour isoler l'acétone, l'acide acétique et l'alcool méthylique. Le produit qui reste dans l'alambic est du charbon relativement pur qui peut être utilisé dans diverses opérations métallurgiques, notamment pour les réductions.

Au lieu de goudron, on peut faire usage, comme agglomérant, des résidus de pétrole.

Procédé de préparation de noir de fumée au moyen de l'acétylène, Berger et Wirth, à Leipzig Schoenefeld. — (Br. allemand B. 19796. — 24 octobre 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet — Procédé de préparation de noir de fumée au moyen de l'acétylène ou d'autres gaz appropriés, par combustion incomplète.

Description. — Nous avons reconnu que l'acétylène fournit par combustion incomplète un noir de fumée spécial qui se condense dans les chambres en flocons extrêmement légers, d'un noir intense et d'un grand pouvoir couvrant.

Procédé de préparation d'une masse inflammable pour allumettes de sûreté. M. Schlesinger, à Budapest. — (Br. allemand Sch. 11426. — 14 mars 1896. — 25 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une pâte pour allumettes de sûreté résistant à l'humidité, consistant à ajouter du ciment aux ingrédients ordinaires, phosphore rouge, composé oxydant et liant dont on compose habituellement la pâte des allumettes dites « sans phosphore. »

Description. — Voici la composition de la pâte employée :

Eau	32 parties	Sulfure d'antimoine	16 parties
Phosphore rouge	3,5 »	Bioxyde de manganèse	1 »
Colle gélatine	1,5 »	Soufre	3 »
Peroxyde de plomb	30 »	Ciment	10 »

Le phosphore rouge est délayé dans de l'eau tiède et la gélatine dissoute dans de l'eau chaude. On mélange au bain-marie, puis incorpore successivement les divers autres ingrédients dans l'ordre suivant : 1° peroxyde de plomb ; 2° sulfure d'antimoine ; 3° bioxyde de manganèse ; 4° soufre et 5° ciment. Après un bon broyage à la meule, on étend cette pâte sur les surfaces de friction.

Perfectionnement dans la fabrication des briquettes, G. Haycraft, Pontardulais, Glamorgan. — (Patente anglaise 18156, du 28 septembre 1895.)

Des briquettes artificielles, brûlant sans fumée, peuvent être obtenues en mêlant une petite quantité d'anthracite, déchets de charbon, coke fin, ou résidus carbonés analogues, de caractère non bitumineux, avec une certaine proportion de charbon un peu bitumineux. Le mélange est façonné dans des moules très étroits ou très aplatis, et les briquettes empilées dans une série de fours ou de chambres, sont calcinées soit à flamme directe soit dans un four à régénération par la chaleur emmagasinée durant une phase de réchauffement préalable. Grâce au charbon bitumineux, il se forme un peu de coke qui sert de liant aux matériaux de la briquette.

Allumettes Lucifer (revêtement d'un mélange inflammable et non hygrométrique). Perfectionnement dans la fabrication, P. Fowler et A. W. F. Bower. — (Patente anglaise 15574, du 19 août 1895.)

Les têtes et une partie de la tige des allumettes préparées à la manière ordinaire sont trempées dans une solution de substances non hygrométriques, telles que la cire d'abeilles, résine colophane, paraffine, ou une solution de caoutchouc, de gutta-percha ou de laque. Ce revêtement empêche les allumettes d'être altérées par l'humidité, les moisissures, etc Dans quelques cas, les substances imperméables peuvent entrer dans la pâte même dont les têtes sont faites. Enfin, celles-ci peuvent recevoir une légère couche de graisse qui les protège aussi très efficacement contre l'humidité.

Perfectionnement dans la préparation des substances destinées à imprégner les manchons pour l'éclairage à incandescence. W. H. Wheatley, Londres. — (Patente anglaise 18263. — 30 septembre 1895.)

Les manchons sont préparés à la manière habituelle, imprégnés de solutions aqueuses des sels suivants, et brûlés comme de coutume.

I. Azotate de lanthane	60 parties	II. Azotate de zircone	100 parties
— de strontium	10 —	— de strontiane	20 —
— d'argent	0,25	— d'argent	0,5

III. Azotate de zircone	100 parties
— de chaux	20 —
— d'urane	0,5

Perfectionnement dans les lampes utilisant les vapeurs brûlant avec incandescence, J. F. C. Jurgens, Altona (Allemagne), et A. B. Kistritz, Hambourg. — (Patente anglaise 11636, du 28 mai 1896.)

Les auteurs proposent un appareil pour brûler le pétrole et autres liquides combustibles riches en carbone, de manière à obtenir une flamme susceptible de rendre incandescents les manchons du type ordinaire. Un certain nombre de tubes droits, contenant chacun une mèche dont l'extrémité s'enfonce dans le réservoir, sont disposés en cercle. Au centre du système se trouve une lampe à pétrole qui échauffe tous les tubes. La flamme de cette petite lampe ne communique pas avec les mèches grâce à une toile métallique, mais les gaz chauds de la combustion vaporisent le pétrole aspiré par les mèches, de sorte que l'on produit un mélange de vapeur de pétrole, des gaz chauds de la combustion et d'un excès d'air. Les gaz ainsi intimement mélangés passent à travers une série de trous et sont brûlés sous le manchon. L'air qui circule autour de la flamme est échauffé par son passage à travers la double enveloppe de la lampe.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS

Nouveau mode de conditionnement des textiles dans le vide, par Testenoire, rep. par Freydier-Dubreul. — (Br. 257369. — 19 juin 1896. — 2 octobre 1896).

Objet du brevet. Est tout entier contenu dans le titre. Aucune explication n'est donnée relativement au *modus faciendi.*

Procédé pour rendre certains draps, étoffes de laine, intachables, irrétrécissables et imperméables, et les empêcher de prendre l'eau, par Ilingworth, rep. par Assi et Genès. — (Br. 242104. — 15 octobre 1894. — 25 juin 1895).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les tissus à traiter, après les avoir enroulés, ou plutôt dans un état de compression plus ou moins forte, à l'action de la vapeur sèche dans une chambre hermétiquement close chauffée au préalable, à une température supérieure à celle de la vapeur qui est admise ensuite. (Ce brevet n'avait pu être consulté plus tôt).

Procédé et appareil pour empêcher le rétrécissement de la flanelle et autres tissus de laine, par Ilingworth, rep. par Assi et Genès. — (Br. 258282. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tissus par une solution de borax, et à les y laisser un temps suffisant jusqu'à imprégnation complète.

Description. — La solution se compose de

Borax . . . . 1 kil. Eau . . . . 6 lit.

On laisse les tissus en contact pendant 20 à 24 heures. Les proportions indiquées peuvent varier.

Traitement de la laine, filée ou non, seule ou en mélange, en vue d'en empêcher le rétrécissement, par Ilingworth, rep. par Assi et Genès. — (Br. 258283. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896).

Objet du brevet. — Même procédé que celui indiqué dans le brevet ci-dessus; on peut chauffer à 85°, ainsi que dans la méthode ci-dessus indiquée. — Les fils sont laissés lâches, et aussi dépourvus que possible de tension.

Procédé pour supprimer ou diminuer le rétrécissement de certains tissus : fils ou filaments, par Ilingworth, rep. par Assi et Genès. — (Br. 258284. — 22 juillet 1896 — 10 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le tissu d'abord par une solution d'albumine, du blanc d'œuf de préférence, puis par un acide étendu tel que l'acide sulfurique dilué avec de l'eau auquel on ajoute une quantité convenable d'alun et enfin par une solution de borax.

Description. — On met dans deux cuves une solution d'albumine dans la proportion de 1 kilogramme d'albumine d'œuf sèche pour 100 litres d'eau. Pour préparer cette solution on commence par dissoudre l'albumine dans 10 litres d'eau par kilogramme d'albumine, puis on peut tamiser ou filtrer avant d'ajouter le reste de l'eau. Pour empêcher le bain d'albumine de trop mousser et pour maintenir la solution douce on peut ajouter une faible quantité d'huile de paraffine ou de toute autre huile appropriée ou de térébenthine. On emploie deux cuves d'albumine pour assurer un travail complet et uniforme. Dans une troisième cuve on place l'acide sulfurique dilué contenant 1680 gr. d'acide pur et 90 litres d'eau à la température ordinaire. On peut ajouter 100 gram. d'alun. Dans la quatrième cuve on met une solution de borax, 3 kil. 900 pour 100 litres d'eau. Les tissus passés dans ces bains sont pliés convenablement et laissés humides quelque temps avant de sécher. Il faut avoir soin de ne pas étirer du tout les tissus ou les fils, et de réduire autant que possible les tensions qui s'exercent sur les tissus pendant le traitement et le séchage.

Perfectionnement dans le traitement des soies en teinture, par Renard, Corron et Bonnet, rep. par Freydier-Dubreuil et Janicot à Lyon. — (Br. 258869. — 13 août 1896. — 30 novembre 1896).

Objet du brevet. — Application nouvelle faite dans la charge des soies, de sels solubles de divers métaux, tels que zinc, magnésium, fer, plomb, manganèse, cuivre, antimoine, chrome, baryum, calcium, strontium, cérium, sels qui sont combinés avec l'emploi simultané des sels d'étain et des divers phosphates, silicates et tungstates alcalins.

Description. — Il suffit de faire passer en bain de bichlorure d'étain, laver, passer à froid ou à chaud en bain de phosphosilicate ou tungstate, laver, puis passer comme ci-dessus en bain de métaux cités.

Procédé pour la préparation sur la fibre des colorants décrits dans le brevet 227675 du 6 février 1893, par Société Farbenfabriken, rep. par Dobler. — (Br. 268758. — 8 août 1896. — 26 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer les acides oxyindophénolthiosulfoniques et leurs dérivés qui se produisent d'après les procédés indiqués dans le brevet mentionné comme produits intermédiaires, en présence de sels de chrome et de sels agissant comme alcalis faibles, et à les transformer en les colorants correspondants ou bien leurs laques. En somme ce brevet a pour but de fixer le bleu brillant d'alizarine sous vaporisation sans pression.

Description. — Pour obtenir les corps intermédiaires en question, on ajoute 1 kil 8 d'α_1 β_1 naphtoquinone α_2 sulfonate de potassium à une solution de 2 k. 5 de paramidodiméthylaminethiosulfate de sodium dans 125 kilogrammes d'eau. Une réaction rouge violet se produit, on interrompt à ce moment la réaction, et on sépare le corps intermédiaire par le chlorure de sodium. On prend trois parties de ce

corps intermédiaire, et l'on dissout dans 20 parties d'eau ; on ajoute 61 parties de mucilage de gomme adragante. Alors on additionne de 6 parties d'acétate de chaux à 20° B. et 10 parties d'une solution à 25 % de thiosulfate de soude, et on imprime sur tissu huilé. Ensuite on vaporise une heure sous pression, on passe au bain de craie, on malte et on savonne.

Perfectionnement pour mordancer la laine et d'autres fibres animales au moyen de l'acide lactique et d'acides minéraux, par Bœhringer fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 259195. — 26 août 1896. — 11 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'emploi de l'acide lactique pour réduire l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome.

Description. — On prend en chauffant lentement :

Acide lactique à 50 %	5 gr.	Bichromate de potasse	3 gr.
Acide sulfurique	0, 5		

le tout dans 200 centimètres cubes d'eau.

Pour mordancer on opère ainsi : 100 kilogrammes de laine bien lavée et rincée sont maniés dans un bain formé de :

Eau	2000 lit.	Acide lactique	2 kil. 65
Bichromate de potasse	1 kil. 35	Acide sulfurique	0 kil. 90

ou bien un supplément d'acide lactique de 2 kil 500. On chauffe lentement à l'ébullition le bain et l'on y maintient la laine pendant une demi-heure.

Traitement industriel de la soie Chardonnet, par Loncle et Chastrey, 132, rue Lafayette (Paris). (Br. 259422. — 31 septembre 1896. — 21 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de traiter la soie artificielle Chardonnet de manière à la rendre imperméable.

Description. — On soumet la soie en question à l'action d'un mélange constitué par parties égales d'éther à 82° et d'alcool méthylique à 77° à + 17° C. donnant moins de 1 % d'acétone, et additionné d'acide acétique. On trempe pendant 17 heures la soie dans ce mélange, puis on sèche à l'air.

Tissu antiseptique conservant l'humidité, mode de préparation, par Gœringer, négociant à Vienne (Autriche), rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 259447. — 4 septembre 1896. — 21 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tissus par du salicylate de soude et un chlorure métallique.

Description. — On imprègne le tissu à rendre antiseptique dans un mélange à parties égales d'une solution à 3 ou 10 % de salicylate de soude et de 5 à 20 % d'un chlorure (chlorure de sodium ou de calcium).

Procédé permettant de donner à une fibre végétale l'aspect de la soie, par Thomas et Prevost, rep. par Chassevent. — (Br. 259625. — 11 septembre 1896. — 28 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de donner aux fibres végétales l'aspect de la soie par un traitement alcalin ou acide puis par un étirage et une neutralisation.

Description. — 1°) Mercerisage à l'alcali ou à l'acide. 2°) Lustrage par étirage des fibres. 3°) Neutralisation du liquide sur la machine.

Procédés pour préparer des solutions de matières colorantes naturelles ou artificielles dans l'acide lactique ou ses dérivés, par Bœhringer fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 259939. — 24 septembre 1896. — 11 janvier 1897).

Objet du brevet. — Application de dissolution de matières colorantes naturelles ou artificielles en solution lactique à la teinture et à l'impression des tissus.

Description. — *Solution de matières colorantes.* Exemple : *Induline* B. (Bg) soluble dans l'alcool. On fait digérer au bain-marie dans :

Induline	20 kil.	Acide lactique à 73 %	80 kil.

Impression sur coton. — On prend :

Tannin	35 gr.	Acide acétique à 30 %	50 gr.
Epaississant (amidon et adragante)	700 »	Solution d'induline ci-dessus	75 »
Eau	150 »		

On vaporise une demi-heure à une demi-atmosphère. On passe en bain tiède de 5 grammes d'émétique et 5 grammes de craie pulvérisée par litre d'eau, puis on lave et savonne.

Impression sur laine. — On prend :

Eau gommeuse (1 : 1)	600 gr.	Acide sulfurique concentré	25 gr.
Solution colorante	75 »	Eau	300 »

Impression sur soie.

Eau	20 kil.	Liqueur de savon coupée ... Avec 10 kil. d'acide acétique à 6° (30 %)	50 kil.
Solution colorante	25 »		

Teindre une heure à froid, porter peu à peu à l'ébullition, maintenir l'ébullition 1/4 d'heure, aviver dans un bain contenant :

Acide lactique à 73 %	5 kil.	Eau	200 lit.

Tordre et sécher.

Solution d'indigo

Indigo	1 kil.	Acide lactique à 93°	9 kil.

Procédé pour imperméabiliser les étoffes, par Richard, rep. par Grimont et Rostler. — (Br. 260104. — 30 septembre 1896. — 16 janvier 1897).

Objet du brevet. — Procédé d'imperméabilisation des tissus en les imprégnant d'une solution de caoutchouc et de gutta, qu'on additionne d'huile de lin et d'oxyde de zinc.

Description. — Pour 100 mètres de tissu on prend une solution de 200 grammes de caoutchouc et de gutta dans le benzène ou le sulfure de carbone que l'on additionne des produits indiqués dans l'exposé ci-dessus.

Nouveau procédé de teinture pour les fibres animales et végétales, par Béraud et Lautmann, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 260094. — 29 septembre 1896. — 16 janvier 1897).

Objet du brevet. — Procédé de teinture au moyen des tannates métalliques.

Description. — Pour 10 kilogrammes de tissu on emploie le bain suivant ordinaire :

Extrait tannique à 20°	2 kil.	Acide sulfurique	400 gr.
Sulfate de cuivre	400 gr.		

Opérer à chaud.

Procédé simple de teinture en bleu de molybdène, par Béraud chimiste, et Lautmann, à Paris, rep. par Armengaud jeune. — Br 261030. — 24 octobre 1896 — 11 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de teinture en bain unique consistant à remplacer le chlorure d'étain par de l'étain métallique contenu dans un sac à tissu lâche.

Procédé de teinture de laine en un seul bain avec les matières colorantes à mordants, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 261307. — 14 novembre 1896. — 20 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de teinture de laine (bourre, fil, tissu), chromatée et bichromatée avec acide chromique et acide lactique en proportion telle qu'après ébullition d'une heure et demie, il ne reste plus dans le bain de quantité perceptible d'oxyde de chrome, et teindre ensuite.

Description. Exemple. — Bain monté à 70° avec :

Bichromate de potasse	1 kil.	Acide lactique à 70°	1 kil. 750
Acide sulfurique à 66°	500 »		

pour 50 kilogrammes de peigné. Introduire après ébullition d'une heure et quart environ. On arrête la vapeur et on ajoute graduellement une solution de 1 kil. 800 de brun d'alizarine R (Hœchst) et 250 grammes de jaune d'alizarine GG (Hœchst), on arrête la vapeur de nouveau et verse graduellement 3 kil. 500 d'acide acétique à 50 %.

Composition de cire blanche, borax, stéarine, gomme blanche et eau servant à additionner l'amidon et d'autres matières à empeser, par Weigaud, rep. par Nauhardt. — (Br. 261514. — 23 novembre 1896. — 26 février 1897).

Objet du brevet. — L'énoncé du titre est suffisamment explicite pour indiquer l'objet du brevet.

Description :

Eau	50 %	Cire	15 %
Borax	15 »	Stéarine	15 »
Gomme blanche	8 »		

FILATURE. — BLANCHIMENT

Système de filage du collodion dans le vide, par Oberlé ingénieur, et Newbald souffleur de verre à Paris. — (Br. 258285. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896).

Objet du brevet. — Système de filage du collodion, consistant à produire automatiquement le passage du collodion dans la filière sous l'action du vide qu'on entretient ; le fil se rassemble au fur et à mesure de la formation.

Procédé de décreusage de la soie, par Henri et Jules Massignon, rep. par Thirion. — (Br. 259570. — 9 septembre 1896. — 23 décembre 1896)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la soie par un bain de savon ammoniacal contenant ou non un excès d'ammoniaque.

Description. Exemple. - Le bain est composé d'acides gras 0,25, ammoniaque 0,25 ; on chauffe à 80°-90°, la durée du contact varie de 30 minutes à 2 heures.

Blanchiment de tous les textiles végétaux, par Perrachon, à Lyon, rep. par Brocard. — (Br. 260677. 28 octobre 1896. — 1er février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de blanchiment des textiles végétaux consistant à traiter ces derniers dans une série de bains alcalins, puis décolorants, enfin d'avivage.

Description. — On passe dans un bain contenant 20 % de soude, et l'on fait bouillir pour dégraisser. 2°) On met dans un second bain chauffé à 60° C. et contenant pour 100 kilogrammes de textiles :

Silicate de soude	15 %	Chlorure de chaux	3 %
Soude ordinaire	1/2 %.		

Après sortie de ce bain, passer en nouveau bain bouillant composé de :

Soude	20 %	Savon	10 %

Laver, puis aviver dans un bain contenant :

Acide sulfurique	5 %	Acide chlorhydrique	5 %

Laver. — Pour pâte à papier supprimer le bain de savon et de soude, et passer en bain froid contenant :

Bisulfite de soude	8 %	Acide sulfurique	1 %

Laver et ne pas aviver.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. GERBER, THABUIS et WAHL

A. — BREVETS ALLEMANDS, ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN DURANT LE PREMIER SEMESTRE 1897

Analysés par M. GERBER.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques de couleurs anthracéniques. Addition au brevet 84509. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 89862. — 12 novembre 1895.)

Au lieu de partir de constituants déjà sulfoconjugués, on peut préparer, suivant les indications du brevet 86539, des colorants anthracéniques insolubles à l'eau qu'on solubilise par les agents de sulfoconjugaison habituels.

Couleurs azoïques substantives préparées à l'aide de la benzidine ou de ses analogues et de l'acide amidonaphtol-disulfonique, FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 89910. — 26 février 1893.)

L'acide amidonaphtolsulfonique S, du brevet 80668, se combine avec une molécule d'un tétrazodérivé d'une paradiamine (benzidine et analogues), pour former un composé intermédiaire qui peut fixer une autre molécule d'une amine, phénol, amidophénol, amidophénoléther ou d'un de leurs acides sulfoniques ou carboniques dérivés.

On obtient ainsi des couleurs mixtes contenant un reste d'acide amidonaphtolsulfonique S, remarquables par leur nuance tirant sur le bleu ou le vert, par leur brillant et par leur solidité. Elles jouissent d'ailleurs de la propriété de pouvoir se diazoter sur fibre pour fixer de nouveaux constituants chromauxones qui en varient à l'infini la nuance.

Elles se préparent d'après les méthodes habituelles.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques brunes substantives, au moyen de couleurs phénolazoïques primaires et d'acides amidonaphtolsulfoniques. « FARBWERKE », MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 89911. — 10 novembre 1895.)

En faisant agir sur une molécule d'un tétrazodérivé, d'une paradiamine, de la benzidine, par exemple, sur une molécule d'une couleur monoazoïque du phénol, en solution alcaline, l'un des groupes diazo se fixe en ortho respectivement à l'hydroxyle phénolique. On obtient ainsi un produit intermédiaire qui, conjugué avec un acide amidonaphtolsulfonique, donne naissance à une couleur trisazoïque. Les colorants ainsi obtenus se distinguent des couleurs disazoïques correspondantes, c'est-à-dire de celles qui contiennent le constituant phénol uni directement à l'un des diazo de la benzidine, par leur meilleure solidité au lavage et au savon. Ils teignent le coton non mordancé en nuances brunes et orangées-brunes.

Procédé pour transformer les phénols, naphtols et dioxynaphtalines en nouveaux produits, contenant à la place de l'hydroxyle le complexe atomique :



« FARBENFABRIKEN », F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 89979. — 1er mars 1895.)

En faisant agir sur un phénol, un naphtol, une dioxynaphtaline, simultanément une amine grasse secondaire et l'aldéhyde formique, il se forme de nouveaux corps, généralement insolubles dans les alcalis, dérivant du composé hydroxylé par la substitution à l'OH phénolique du groupement



(R étant un reste d'alcool). Ces nouveaux corps peuvent être employés à la préparation de matières colorantes. On a préparé ainsi les dérivés de la formaldéhyde avec :

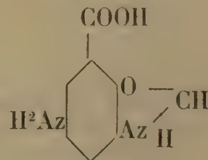
phénol + diméthylamine;
β-naphtol + diméthylamine ;
$\beta^1\beta^4$ dioxynaphtaline + diméthylamine ;
phénol + pipéridine ;
p-crésol + pipéridine ;
thymol + pipéridine ;
α-naphtol + pipéridine;
β-naphtol + pipéridine ;
$\beta^1\beta^3$ dioxynaphtaline + pipéridine ;
phénol + piperazine.

La plupart de ces nouveaux composés sont solides et cristallisables ; ils sont insolubles dans l'eau, aisément solubles dans les acides étendus.

Procédé de préparation de la naphtorésorcine, « FARBENFABRIKEN », F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90096. — 22 février 1896.)

En chauffant au-dessus de 210°, l'acide naphtoldisulfonique pour jaune avec un acide minéral étendu, il se forme de la naphtorésorcine. Si l'on chauffe moins haut, par exemple entre 200 et 210°, il se forme un acide naphtorésorcinemonosulfonique. Celui-ci étant un produit de transition peut donc être employé aussi pour préparer la naphtorésorcine en laquelle il se transforme lorsqu'on le chauffe avec un acide minéral étendu au-dessus de 210°C.

Procédé de préparation de l'acide carbonyl-m-diamido-salicylique, GÉO. H. WEISS, à Charlottenburg. — (Br. allemand, 90206. — 20 juillet 1895.)



L'auteur part de l'acide nitro-amidosalicylique obtenu par réduction partielle de l'acide dinitrosalicylique décrit dans Beilstein (troisième édition, II, p. 1510). au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. Ce composé est traité en présence d'alcali par le gaz phosgène. On déplace par un acide le composé formé qui fond à 263° et le transforme par réduction en une base cristallisable en aiguilles blanches, fondant à 232°, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa constitution est, suivant toutes vraisemblances, exprimée par le schéma :

On se propose de l'utiliser à la préparation de matières colorantes.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen d'acides amidonaphtolsulfoniques, ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand, 90010. — 20 décembre 1893.)

En combinant certains acides amidonaphtolsulfoniques avec le p-nitrodiazobenzène et réduisant le groupe nitré du colorant monoazoïque formé par un sulfure alcalin, on obtient des molécules diamidées. Celles-ci peuvent être diazotées et fournissent, par combinaison avec des phénols, amines, acides, phénol ou amine-sulfoniques ou carboniques, des couleurs remarquables par leur grand pouvoir colorant et couvrant. Ces couleurs teignent aussi bien le coton non mordancé, sur bain de sel ou de savon, que les fibres animales. Elles se prêtent donc spécialement bien à la teinture des tissus mélangés laine et coton ou soie et coton.

Procédé de préparation de l'α-nitroquinizarine, « FARBENFABRIKEN », anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. Addition aux brevets 79768 et 86630. — (Br. allemand 90041. — 7 septembre 1895.)

On obtient l'α-nitroquinizarine fondant à 244-245° plus facilement que par le procédé du brevet 81245 en remplaçant l'anthraquinone employée au dit brevet par l'o-dinitroanthraquinone (1-4).

Couleurs disazoïques préparées au moyen de la diphényline, « FARBWERK, GRIESHEIM », NOETZEL, ISTER et Cie, à Griesheim s/Rh. — (Br. allemand, 90070. — 15 octobre 1895.)

Ces couleurs azoïques à base de diphényline sont, en général, sans intérêt pour la teinture. Cependant les demandeurs ont constaté que la combinaison du tétrazodérivé de la diphényline avec l'acide salicylique teint la laine chromée en nuances jaunes à reflets verdâtres suffisamment solides à la lessive, au savon et au foulon, très solides à la lumière. Cette couleur est bien supérieure à son isomère la chrysamine. On la prépare en utilisant directement les eaux résiduelles de fabrication de la benzidine (où se trouve la diphényline), qu'on tétrazote par addition de la proportion voulue, déterminée par un essai préalable, de nitrite de sodium.

Procédé de préparation d'un acide diméthyl-α-amidonaphtol-monosulfonique, KALLE et Cie, à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand, 90274. — 17 novembre 1894.)

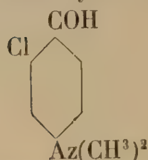
En attaquant la diméthyl-α-naphtylamine par l'acide sulfurique fumant faible, il se forme un mélange de divers acides diméthylaminesulfoniques que l'on peut séparer sans peine en mettant à profit leurs différences de solubilité dans l'eau.

L'acide monosulfonique le moins soluble est transformé par une nouvelle sulfoconjugaison en un disulfo qui, fondu avec les alcalis, donne un acide diméthyl-α-amidonaphtolsulfonique presque insoluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Le nouvel acide donne, avec les diazodérivés des monamines, des couleurs rouges et violettes ; avec les tétrazodérivés des paradiamines, des couleurs violettes et bleues remarquables par leur grand pouvoir colorant.

Procédé de préparation d'aldéhyde m-nitro-o-chlor-paradiméthylamidobenzoïque. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand, 90382. — 20 juin 1896.)

L'aldéhyde o-chlor-p-diméthylamidobenzoïque :



est nitrée en solution sulfurique bien refroidie. L'aldéhyde m-nitro-o-chlor-p-diméthylamidobenzoïque est bien soluble dans la benzine, moyennement dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans la ligroïne. Son point de fusion est à 122-123°. On se propose de l'employer pour la fabrication de matières colorantes.

Procédé de préparation d'un dérivé soluble en jaune dans les alcalis, au moyen de l'$\alpha^1\alpha^4$ dinitronaphtaline, BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand, 90414. — 12 novembre 1895.)

On traite l'$\alpha^1\alpha^4$ dinitronaphtaline par l'acide sulfurique fumant faible, à une température de 40-50° au plus, jusqu'à ce qu'un essai versé dans l'eau donne un précipité soluble en totalité dans une lessive alcaline étendue et froide. Le produit ainsi obtenu ne contient pas de soufre, il cristallise en aiguilles jaunes qui se décomposent avant de fondre, au-dessous de 200°C. Il est soluble dans les solvants orga-

niques, dans les lessives alcalines, l'ammoniaque, l'acide sulfurique concentré. En le réduisant avec ménagement par le sulfhydrate d'ammoniaque, par exemple, on en dérive une base cristalline, également soluble dans les acides et dans les alcalis.

Ce composé, bien qu'il donne des solutions jaunes foncées, n'est pas une matière colorante ; il ne teint pas les fibres ; mais il offre de l'intérêt pour la chromotechnique comme matière première pour la préparation de couleurs.

Couleurs bleues thiaziniques teignant sur mordants, « Farbenfabriken », F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90176. — 16 mars 1893.)

On condense d'une part un o-nitroso ou o-amidonaphtol, ou un de leurs produits de substitution hydroxylé, carboxylé, amidé, hydroxylé ou sulfocarbonique avec, d'autre part, un nitrosodérivé d'une amine aromatique secondaire ou tertiaire, en présence de thiosulfate.

Les colorants obtenus sont identiques à ceux obtenus avec les dérivés correspondants de la β-naphtoquinone (brevet 83046), en raison de ce que, durant la réaction, le groupe nitroso ou amido est remplacé par de l'hydroxyle.

Procédé de préparation des acides sulfoniques de la péri-oxyphénanthronaphtazine, Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand, 90212. — 11 février 1896.)

Les sulfo-conjugués de la dernière des trois α-oxyphénanthronaphtazine prévues par la théorie, c'est-à-dire de celle dont le groupe hydroxyle est en péri par rapport à un azote azinique, sont des couleurs laine de grande solidité.

Pour les préparer on peut, soit condenser l'$\alpha^1\beta^1\alpha^4$ diamidonaphtol avec la phénanthrènequinone et sulfoconjuguer l'oxyphénanthronaphtazine ainsi obtenue, soit partir d'un acide sulfonique de l'$\alpha^1\beta^2\alpha^4$ diamidonaphtol qui, par condensation avec la phénanthrène quinone, donne une couleur directement soluble.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques des β-oxyphénantronaphtazines, Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. allemand, 90213. — 11 février 1896.)

On part d'un quelconque des acides $\alpha^1\beta^1$ diamidonaphtalinesulfoniques, à l'exception des acides :

$\alpha^1\beta^1$ diamidonaphtaline-α^2 monosulfonique
$\alpha^1\beta^1$ diamidonaphtaline-α^3 monosulfonique

que l'on condense avec la phénanthrènequinone. Les acides phénanthronaphtazinesulfoniques ainsi obtenus donnent, avec les alcalis fondants, des oxydérivés solubles dans l'eau ou insolubles, les uns et les autres utilisables, ces derniers après solubilisation sulfurique, pour la teinture de la laine. Les colorations jaunes obtenues sont extrêmement solides.

Procédé de préparation de couleurs de la série des safranines, Farbenfabriken, F. Bayer et Cie, à Elberfeld. Addition au brevet 88954. — (Br. allemand, n° 90256. — 20 mars 1895.)

Les couleurs dont la préparation est décrite dans le brevet principal, peuvent s'obtenir en partant des nitrosodérivés au lieu des para-diamines correspondantes. On fait réagir le p nitrosodérivé (ou la quinonedichlordiimide) avec les monamines indiquées. On évite ainsi d'une part la réduction du nitrosodérivé et l'on économise d'autre part en réactif oxydant.

Procédé de préparation de couleurs pour laine, violettes et bleues, au moyen de l'acide β-dinaphtyl-m-phénylènediaminedisulfonique et des dérivés thiosulfoconjugués des p-diamines, Dahl et Cie, à Barmen. — (Br. allemand, 90275. — 11 avril 1896.)

L'oxydation simultanée des paradiamines aromatiques et de l'acide β-dinaphtyl-m-phénylènediaminedisulfonique conduit aux mêmes matières colorantes que l'on peut obtenir d'après le brevet D. R. P. 77227 et ses additions D. R. P. 79815 et 79858. Lorsqu'on oxyde en présence d'acide thiosulfurique (hyposulfureux), on aboutit à des couleurs voisines mais non identiques à celles des brevets précités, dont elles se distinguent par leur plus grande pureté de nuance et surtout par ce que l'addition d'acide sulfurique étendu, au bain de teinture, ne les insolubilise pas instantanément ; il en résulte une meilleure égalisation et une meilleure pénétration de la couleur qui décharge moins au frottement.

Couleurs azoïques solubles dérivées des β^1 trialcoylammonium β^4 naphtols, Joh. Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand, 90310. — 4 février 1896.)

En épuisant l'action des réactifs alcoylants sur le $\beta^1\beta^4$ amidonaphtol, on obtient des bases trialcoylammoniums, capables de s'unir aux diazodérivés pour engendrer des matières colorantes basiques ; celles-ci ont, en général, la même nuance que celle que fournit le même diazo avec le β-naphtol. Le groupe trialcoylammonium ne fonctionne pas dans la molécule comme auxochrome ; il lui communique simplement la solubilité à l'eau, avec caractère basique, remplissant un rôle comparable à celui du groupe sulfonique dans les couleurs acides. Les nouveaux colorants ont les tons purs et vifs, la résistance à la lumière des couleurs azoïques dérivées du β-naphtol ; leurs nuances sont très variées, suivant les constituants, elles vont du jaune à l'orangé, au rouge écarlate et jusqu'au violet bleuté.

Pour former la couleur azoïque on part d'un sel à acide minéral de l'ammonium.

Couleurs azoïques substantives contenant à côté du chomogène azoïque un groupe aldazine, « Gesellschaft fur Chemische Industrie », à Bâle. — (Br. allemand, 90357, du 1er février 1896.)

Les couleurs aldéhydazoïques, obtenues en combinant un p-diazo-aldéhyde avec un constituant adjectif azoïque (amine, phénol, etc.), se transforment, par condensation avec la diamide, en nouvelles couleurs disazoïques, en perdant leurs caractères primitifs de couleurs pour laine. Elles acquièrent, par contre, la propriété de teindre le coton non mordancé, sur bains neutres ou légèrement alcalins et salés. Suivant le choix du colorant aldéhyde-azoïque, on obtient des colorants nouveaux de nuances variées, en général très brillantes et pures, dans la gamme du jaune-orangé, rouge écarlate, violet plus ou moins bleuté.

Le procédé de préparation est très simple ; il suffit de faire agir une molécule de diamide, deux molécules, identiques ou différentes, de colorant intermédiaire aldéhydazoïque, en solution ou en suspension dans de l'eau légèrement acidulée, de préférence par l'acide acétique. On suit la modification qui se produit dans la nuance par des essais de teinture et lorsqu'on ne remarque plus de changement entre deux tâtes successives, on rend la liqueur alcaline et déplace la matière colorante par le sel.

Nouvelle couleur obtenue au moyen de l'anhydride phtalique et de la dirésorcine, « Farbenfabriken », F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90341. — 7 février 1896.)

On chauffe à 160° un mélange d'anhydride phtalique et de dirésorcine (p. f. = 219°C), en présence d'un agent de condensation. Le sel sodique du produit condensé est aisément soluble dans l'eau ; il teint la laine sur bain acétique, en nuances rouges bleutées très vives, assez solides et résistant au foulage, notamment à l'état de laque chromique.

Procédé de préparation de couleurs substantives soufrées, Société anonyme des matières colorantes et produits chimique de St-Denis, et Raymond Vidal, à Paris. Addition au brevet n° 85330. — (Br. allemand, 90369, du 23 mars 1894.)

Au lieu d'employer pour produire les colorants du brevet n° 85330 le p-amidophénol ou ses homologues et analogues de la série de la naphtaline, on peut partir des nitroso ou azodérivés susceptibles d'engendrer par réduction le p-amidophénol, les oxyamidodérivés de la série benzénique, les diamido ou oxyamidodérivés de la série naphtalique.

Couleurs du groupe du vert malachite dérivées de l'o-sulfobenzaldéhyde, Joh. Rud. Geigy, à Bâle. Addition au brevet n° 89397. — (Br. allemand, n° 90486, du 12 mai 1896.)

On condense l'o-sulfobenzaldéhyde avec de la diméthylaniline ou ses analogues, diéthylaniline, méthyléthylaniline, méthylbenzylaniline, dibenzylaniline, etc. Le leucodérivé est sulfoconjugué et l'acide leucotrisulfonique obtenu se transforme par oxydation en l'une des matières colorantes du brevet principal. Cette modification à notre procédé primitif permet d'ailleurs, par une action ménagée de l'acide sulfurique, de produire un leucodérivé disulfonique dont l'oxydation fournit une couleur de nuance généralement plus bleutée que celle du trisulfoconjugué correspondant.

Nous avons reconnu d'ailleurs que la condensation de l'o-sulfobenzaldéhyde s'opère aussi nettement, lorsqu'au lieu de deux molécules d'une même amine ou d'un même acide amidosulfonique, on met en présence deux molécules différentes, par exemple :

Une molécule d'une amine aromatique mono ou dialcoylée, et une molécule d'acide méthylbenzylmonosulfonique, ou d'acide éthylbenzylmonosulfonique ou dibenzylmonosulfonique. On réalise ainsi des leucodérivés di ou trisulfoniques asymétriques qui, par oxydation, donnent d'intéressants colorants, teignant la laine sur bains légèrement acides, en nuances vertes bleutées, bien égales, résistant aux alcalis et au savon.

Procédé de préparation de couleurs analogues aux rhodamines, au moyen de l'aldéhyde o-sulfobenzoïque, Joh. Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand, n° 90487. — 19 mai 1896.)

Le groupe carboxyle des rhodamines peut être remplacé par le groupe sulfo sans que la propriété caractéristique de cette famille de colorants, la résistance aux alcalis, soit atténuée. Pour préparer les nouveaux colorants on fait bouillir pendant plusieurs heures en liqueur aqueuse légèrement acide l'o-sulfobenzaldéhyde avec un m-amidophénol dialcoylé. L'acide tétralcoyldiamidotriphénylméthanemonosulfonique dihydroxylé ainsi obtenu se transforme, par évaporation de sa solution et avec le concours d'un agent déshydratant comme l'acide sulfurique, en un dérivé du triphénylméthanoxyde. Ce dernier, par oxydation, donne le colorant cherché. Celui-ci teint la soie et la laine en brillantes nuances rouges-bleutées, très résistantes aux alcalis.

Procédé de préparation de couleurs rouges basiques du groupe des phénazines. Addition aux brevets 69188 et 89659. « Farbwerke, » anciennement Meister, Lucius et Bruning, Hoechst s/M. — (Br. allemand, 90565, du 26 avril 1895.)

En remplaçant dans le procédé du brevet 69188 la nitrosodiméthylaniline par la nitrosomonobenzyl-o-toluidine ou la benzolazomonobenzyl-o-toluidine, on obtient une couleur basique rouge très intéressante ; elle surpasse la safranine par sa solidité au savon et aux alcalis et teint en nuances un peu plus jaunâtres.

Procédé de préparation de couleurs amidoazoïques au moyen de l'acide β-amidonaphtol-disulfonique du brevet n° 53023, « Farbwerke » anciennement « Meister, Lucius et Bruning, » à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 90770. — 6 décembre 1892.)

Par combinaison des diazodérivés de :

la p-nitraniline ;
la p-nitro-o-toluidine ;
l'$\alpha^1\alpha^2$ nitronaphtylamine ;

avec l'acide amidonaphtoldisulfonique du brevet 53013, en solution faiblement acide ou alcaline, on obtient des couleurs azoïques dont le groupe nitro peut être facilement réduit par un sulfure ou polysulfure alcalin. Ces couleurs réduites teignent la laine en nuances noires-rouges ou bleutées extrêmement intenses. A l'état sec elles sont en masse brune, cristalline, à reflets métalliques ; les sels alcalins sont bien solubles dans l'eau ; l'acide en général l'est peu. Elles sont remarquables par leurs propriétés tinctoriales : bonne égalisation, intensité extraordinaire, solidité.

Procédé de préparation de l'acide β^1 naphtylamine $\beta^2\alpha^3\beta^4$ trisulfonique, « Farbenfabriken », anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90849. — 24 novembre 1895.)

Chauffé à 140-160°C. avec de l'acide sulfurique fumant à 30 % d'anhydride, l'acide β^1 naphtylamine $\alpha^1\alpha^3\beta^4$ trisulfonique du brevet n° 80878, se métamorphose quantitativement en acide β^1 naphtylamine

$\beta^2\alpha^3\beta^4$ trisulfonique identique à celui du brevet n° 81762. Cet acide donne sous l'action des alcalis fondants un acide amidonaphtoldisulfonique utilisable dans la technique des colorants.

Procédé de préparation d'un acide sulfonique de la naphtorésorcine, « Farbenfabriken » anciennement « F. Bayer et Cie, » à Elberfeld. — (Br. allemand, 90878. — 22 février 1895.)

Le nouvel acide naphtorésorcinesulfonique s'obtient en chauffant à haute température avec un acide minéral dilué l'acide dioxynaphtalinedisulfonique décrit dans le brevet n° 79054 sous le nom d'acide « pour jaune ». L'acide et ses sels sont très solubles dans l'eau, les sels neutres en jaune foncé avec une fluorescence verte très marquée. La solution des sels acides se colore au contact du perchlorure de fer en noir bleuté devenant rapidement gris sale ; avec le chlorure de chaux on a une faible coloration brun-jaune.

Le nouvel acide naphtorésorcinésulfonique donne avec le chlorure de diazobenzène une couleur jaune : il est différent de l'acide naphtorésorcinemonosulfonique décrit dans le brevet n° 85241.

Procédé de préparation de m-naphtylènediamine ou d'acides sulfoniques dérivés et de triamidonaphtaline, Kalle et Cie, à Briebrich s/Rh. Addition au brevet n° 89061. — Br. allemand, 90905. — 24 mars 1895.)

En appliquant le procédé du brevet n° 89061 à l'acide α^1 naphtol $\beta^2\beta^3\alpha^4$ trisulfonique, on aboutit à l'acide m-naphtylènediamine β^3 α^4 disulfonique. La solution aqueuse de cet acide se colore en brun par l'acide nitreux ; lui-même donne avec les tétrazodérivés des p-diamines des colorants rouges bleutés vifs.

Si, dans l'exemple III du brevet n° 89061, on remplace l'acide α^1 β^3 dioxy β^2 sulfonique par l'acide amidonaphtol monosulfonique G ou dioxynaphtalinemonosulfonique G, on obtient une triamidonaphtaline dont le sulfate se précipite lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique au produit de la réaction. Cette triamidonaphtaline donne des azoïques rouges bruns.

Procédé de préparation de l'$\alpha^1\beta^2$ naphtylènediamine $\alpha^3\beta^4$ disulfonique, 1re addition au brevet 90905 (voir plus haut), et 2e addition au n° 89061. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand, n° 90906, du 12 mai 1895.)

L'acide m-naphtylènediamine $\alpha^3\beta^4$ disulfonique prend naissance lorsqu'on chauffe, suivant les prescriptions du brevet principal, l'acide α^1 naphtol $\beta^2\alpha^3\beta^4$ trisulfonique avec de l'ammoniaque.

L'acide obtenu, peu soluble dans l'eau chaude ou froide, cristallise en petites aiguilles. Ses sels alcalins sont très solubles. Le perchlorure de fer colore la solution des sels neutres en jaune orangé, le chlorure de chaux en brun rouge. L'acide m ($\alpha^1\beta^2$) naphtylènediamine $\alpha^3\beta^4$ disulfonique engendre, avec les diazodérivés monamines, des couleurs rouges orangées ; avec les tétrazodérivés des p-diamines, des couleurs rouges bleutées.

Procédé de transformation des phénols, naphtols et dioxynaphtaline en produits nouveaux contenant au lieu du groupe OH le complexe atomique :



$$— OCH^2Az\begin{cases} R \\ R \end{cases}$$

1re addition au brevet n° 89979. — Farbenfabriken, F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90907, du 13 août 1895.)

Au lieu de faire agir l'aldéhyde formique à la fois sur des amines secondaires et sur un phénol, un naphtol ou une dioxynaphtaline, suivant les prescriptions du brevet principal, il est plus avantageux de faire agir d'abord la formaldéhyde sur une amine grasse secondaire, puis de mettre le produit obtenu en réaction avec le phénol, etc. Les bases décrites dans le brevet principal se forment dans ce cas avec séparation d'une molécule de l'amine secondaire correspondant à l'amine tertiaire employée.

Procédé de transformation des phénols, naphtols et dioxynaphtalines en produits nouveaux contenant au lieu du groupe OH le complexe atomique :



$$— OCH^2Az\begin{cases} R \\ R \end{cases}$$

2e addition au n° 89979 et 1re addition au n° 90907 (précédent), « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90908, du 5 mars 1896.)

Les bases des types :



$$X\text{-}OCH^2AzR^2 \text{ et } X\text{-}(OCH^2AzR^2)^2$$

dont on a décrit la préparation dans les brevets 89970 et 90907 peuvent aussi s'obtenir en condensant les phénols et analogues avec les amidométhylalcools substitués qui se produisent par l'action d'une molécule d'une amine secondaire sur une molécule d'aldéhyde formique (voir Henry, *Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique,* 29, pp. 335.)

Procédé de préparation de bases diamido-oxydiphénylées, Léopold Cassella et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand, 90960. — 12 juillet 1896.)

Lorsqu'on soumet à la réduction en milieu acide les éthers acides de l'oxy-azobenzène, on obtient des bases oxydiamidodiphénylées. Ainsi l'acétyl-oxyazobenzène fournit, avec un assez bon rendement, une base isomère de l'oxyhydrazobenzène qui, sans doute, se forme par modification intramoléculaire de cette dernière, avec séparation du groupe acétyle. D'après ses propriétés, cette nouvelle base est l'oxydiamidodiphényle.

La réduction s'opère dans les conditions habituelles, au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique et la

base est purifiée par cristallisation dans l'eau et dans la benzine ; dans ces traitements il faut opérer vite et à l'abri de l'air ou en présence d'un réducteur à cause de la facile oxydabilité de l'oxydiamidodiphényle. A l'état pur, celui-ci fond à 148° ; il est bien soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'acide acétique ; moins soluble dans la benzine. Il se sépare de sa solution aqueuse en aiguilles courtes, groupées en rosettes, qui se redissolvent au contact d'une lessive alcaline ; la liqueur alcaline se colore à l'air en brun foncé.

L'oxydiamidodiphényle peut servir à la préparation de couleurs ; on peut aussi l'utiliser comme révélateur photographique.

Procédé de préparation de l'acide $\alpha^1\alpha^3$ diamido $\beta^2\beta^4$ naphtolsulfonique, LÉOPOLD CASSELLA, à Francfort s/M. — (Br. allemand, 91000. — 8 mars 1896.)

L'acide $\alpha^1\alpha^3$ naphtylènediamine $\beta^2\beta^4$ disulfonique décrit dans le brevet n° 61174 se transforme sous l'action des alcalis fondants en un nouvel acide $\alpha^1\alpha^3$ diamido β^2 naphtol β^4 sulfonique. Ce dernier, par oxydation, fournit une couleur violet foncé et l'on peut produire celle-ci directement sur la fibre en teignant dans un bain du nouvel acide, en présence d'un chromate.

D'un autre côté, les azoïques obtenus en combinant le nouvel acide avec un diazodérivé peuvent être, contrairement aux analogues connus, deux fois diazotés, et éprouvent de la sorte par des traitements sur fibre, un accroissement d'intensité et des modifications de coloration très accentuées.

L'acide $\alpha^1\alpha^3$ diamido β^2 naphtol β^4 sulfonique cristallise en aiguilles incolores ; il est peu soluble dans l'eau même à chaud, mais ses sels alcalins sont très solubles. Ses propriétés basiques sont très marquées d'autre part, et il forme, avec les acides minéraux, des sels bien cristallisés. Ses solutions alcalines offrent une fluorescence bleu-violette ; ses solutions acides, une fluorescence bleu-verte.

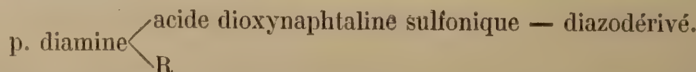
Procédé de préparation d'une couleur bleue chlorée du groupe du triphénylméthane. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand, 90771. — 20 juin 1896.)

On peut communiquer aux couleurs du triphénylméthane le caractère de couleurs acides en fixant dans la molécule d'autres substituants négatifs que le groupe SO^3H. Ainsi, la combinaison de l'o-chlor-p-diméthylamidobenzaldéhyde et de la m-chlordiméthylaniline donne une leucobase qui s'oxyde en bleu-vert, offrant les caractères et propriétés tinctoriales d'une couleur sulfoconjuguée.

Les couleurs chlorées se fixent sur laine, en bains acides, comme le violet acide, le bleu patenté, etc. Elles sont remarquables par leur résistance aux acides, aux alcalis, et par l'égalité des nuances. Comme le caractère acide dû à la présence de l'élément électronégatif n'a pas complètement effacé les propriétés basiques de la molécule, celle-ci partage encore les caractères des couleurs ordinaires du triphénylméthane ; on peut fixer les nouvelles couleurs sur laine en bain neutre, et sur le coton avec un mordant tannique. Elles se distinguent des couleurs correspondantes non chlorées par leur nuance beaucoup plus bleutée et par leur plus grande solidité.

Couleurs trisazoïques dérivées de l'acide $\alpha^1\alpha^4$ dioxynaphtaline sulfonique. Addition aux brevets 88391 et 89346. « FARBWERKE » MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 91036. — 22 mars 1895.)

Nous avons préparé un grand nombre de colorants d'après les indications du brevet principal 88391 et de ses premières additions et reconnu de grandes qualités techniques à ceux qui appartiennent au type :



Comme paradiamine, nous entendons la benzidine, la tolidine et analogues ; comme diazodérivé nous employons surtout ceux de l'acide sulfanilique ou naphtionique ; enfin R est le complexe : m-diamine et acide amidonaphtoldisulfonique H.

Les nouveaux colorants sont des noirs francs ou bleutés.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques au moyen de couleurs disazoïques primaires. Addition aux brevets 84390 et 88848. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand, 91141. — 11 avril 1895.)

On part de la couleur disazoïque résultant de la combinaison de deux molécules d'acide p-nitranilinesulfonique avec une molécule d'acide $\beta^1\beta^2$ amidonaphol β^3 sulfonique que l'on réduit ensuite. Le tétrazodérivé de cette diamine, combiné à la m-toluylènediamine, donne naissance à un colorant direct pour coton, noir bleuté, très couvrant et particulièrement solide.

Procédé de préparation d'acides orthotoluiques substitués. Addition aux brevets n°s 79028 KALLE et Cie à Biebrich. — (Br. allemand, 91201. — 3 novembre 1893.)

En fondant avec des alcalis, dans certaines conditions, les acides trisulfoniques, dérivés de l'acide m-naphtylamine-m-disulfonique, qui contiennent le troisième groupe sulfo dans le noyau benzénique encore non substitué, on obtient, suivant la position de ce troisième groupe, de l'acide o-oxy-o-toluique ou para-oxy-o-toluique ou du m-crésol. On arrive aux mêmes produits par la fusion alcaline des acides amidonaphtolsulfoniques ou amidodioxynaphtalinesulfoniques résultant de la substitution d'un ou deux des groupes sulfo des dits acides trisulfoniques par l'oxhydryle (c'est-à-dire en poussant à bout l'action des alcalis fondants sur les produits intermédiaires obtenus par l'action de l'eau ou par une fusion alcaline ménagée).

— L'acide o-oxy-o-toluique a été obtenu ainsi en partant de :
l'acide naphtaline $\alpha^1\beta^2\alpha^3$ trisulfonique,
l'acide β^1 naphtylamine $\alpha^2\alpha^4$ disulfonique,
l'acide α^1 amidonaphtaline $\alpha^3\beta^1$ disulfonique,
l'acide amidonaphtolsulfonique du brevet 73276.

— L'acide p-oxy-o-toluique a été obtenu avec :
l'acide naphtaline $\alpha^1\beta^2\beta^4$ trisulfonique,
l'acide α^1 naphtylamine $\beta^2\beta^4$ disulfonique (brevet 27346),
l'acide α^1 naphtol $\beta^2\beta^4$ trisulfonique,
l'acide amidonaphtolsulfonique B (brevets 57007 et 48352).

Procédé de préparation d'acide phtalique et d'acides sulfophtaliques au moyen de la naphtaline ou de dérivés de la naphtaline. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 91202. — 31 mars 1896.)

Notre procédé repose sur l'observation suivante : en chauffant de la naphtaline à des températures d'environ 200° C. et au-dessus, avec de l'acide sulfurique, la molécule naphtaline est détruite. L'acide sulfurique agit dans ce cas comme oxydant ; il se produit des acides sulfureux, carbonique, de l'eau et de l'acide phtalique ou des acides sulfophtaliques. La concentration de l'acide sulfurique et sa proportion peuvent varier entre de très larges limites.

Se comportent comme la naphtaline et engendrent à peu près les mêmes produits un grand nombre de dérivés comme les acides naphtalinesulfoniques, l'α ou le β-naphtol, l'α ou la β-naphtylamine, les nitronaphtalines et leurs dérivés sulfoconjugués — de plus l'anthracène et le phénanthrène. La présence de certains sels métalliques facilite la destruction de la molécule naphtaline et augmente le rendement en produit utile. C'est ainsi que, si l'on se propose d'obtenir surtout l'acide phtalique, on ajoute avec avantage du sulfate de mercure ou un composé du mercure donnant du sulfate avec l'acide sulfurique ; dans ce cas on pousse la température au-dessus de 300°, soit jusqu'à complète distillation de l'acide sulfurique.

Procédé de préparation de p-nitrophénol et d'acides nitrosulfoniques aromatiques. Société chimique des usines du Rhone, anciennement, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand, 91314. — 25 décembre 1895.)

En traitant les phénolates alcalins par des sulfochlorures aromatiques, on obtient des éthers que l'on transforme en dérivés dinitrés. Ceux-ci, fondus avec des alcalis se dédoublent en leurs constituants tous deux nitrés ; c'est ainsi qu'en partant de l'éther phénolique de l'acide p-toluènesulfonique, le dérivé dinitré obtenu fournit par saponification du p-nitrophénol et de l'acide o-nitro-p-toluènesulfonique.

Procédé de préparation d'un dérivé de l'$\alpha^1\alpha^3$ dinitronaphtaline soluble en jaune dans les alcalis. Addition au brevet n° 90414. Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. allemand, 91391, 27 juin 1896.)

De même que l'$\alpha^1\alpha^4$ dinitronaphtaline de notre brevet principal, l'$\alpha^1\alpha^3$ dinitronaphtaline se métamorphose sous l'action de l'acide sulfurique fumant en un nouveau composé, soluble en jaune dans les lessives alcalines. Ce corps cristallise dans l'acide acétique cristallisable en belles lamelles jaunes ; il est moins soluble dans ce solvant que le composé correspondant décrit dans le brevet 90414 ; comme lui, il est insoluble dans l'eau et ne contient pas de soufre dans sa molécule.

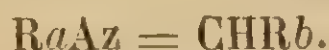
Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques. « Farbwerke » Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 91503. — 14 mai 1896.)

En oxydant dans certaines conditions les dérivés benzylés de l'aniline, de ses homologues ou produits de substitution du type général :



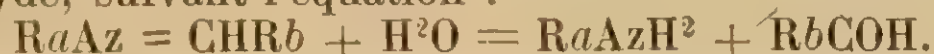
$$R_aAzH.CH^2R_b$$

on les transforme, par perte de deux atomes d'hydrogène en composés benzylidéniques (benzoldérivés) de la forme :



$$R_aAz = CHR_b.$$

Ces derniers subissent facilement, sous l'influence d'un acide organique par exemple, le dédoublement connu en base et aldéhyde, suivant l'équation :



$$R_aAz = CHR_b + H^2O = R_aAzH^2 + R_bCOH.$$

On oxyde les benzylanilines en présence d'un acide minéral étendu par le bichromate ou par un autre agent analogue. On obtient ainsi l'aldéhyde benzoïque, o-nitro-benzoïque ou p-nitro-benzoïque en partant de la benzylaniline (o ou p-toluidine) de l'o-nitrobenzylaniline ou de la p-nitro-benzylaniline : $C^6H^5AzH.\ CH^2.\ C^6H^4.\ AzO^2$ (1 : 2 ou 1 : 4.)

Procédé de préparation de leucodérivés des oxyanthraquinones. « Farbenfabriken », anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 90722 du 12 mars 1896.)

Les colorants connus sous les noms de Bordeaux d'Alizarine et d'alizarinecyanine se transforment en leucodérivés sous l'action des réducteurs en milieu acide ou alcalin. Les leucodérivés ainsi obtenus ont un intérêt pour la technique des colorants par leur propriété de se condenser avec des amines aromatiques primaires pour engendrer des leucodérivés de colorants verts.

Couleurs bleues vertes teignant sur mordants de la série du triphénylméthane. « Farbenfabriken » Friedr, Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 90881 du 8 mars 1896.)

Lorsqu'au lieu de l'acide benzoïque, on condense avec l'hydrol, suivant les indications du brevet n° 60606, un acide benzoïque para substitué comme l'acide p-toluique ou l'acide p-chlor-benzoïque, on obtient des colorants bleus-verts remarquables par la pureté et l'éclat de leur nuance. Les dérivés de l'acide p-toluique notamment sont très remarquables à ce point de vue, et comme ils se fixent très bien sur les tissus mordancés à l'oxyde de chrome, ils sont d'un intérêt spécial pour l'impression.

Nouveaux colorants amidoazoïques obtenus au moyen de l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet D. R. P. n° 53076. « Farbwerke » Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s M. — (Br. allemand, 91283. — 6 décembre 1892.)

On prépare les nouveaux colorants en partant des couleurs obtenues suivant le procédé du brevet

55024 en combinant le diazodérivé de la p-nitraniline, de la p-nitro-o-toluidine, de la p-nitro-m-xylidine, de l'$\alpha^1\alpha^2$ nitro-naphtylamine avec l'acide amidonaphtolmonosulfonique G en solution acide. Ces intermédiaires sont ensuite soumis à la réduction *alcaline* (par les sulfures alcalins ou alcalino-terreux). Ces produits se distinguent par leur grand pouvoir colorant et par leur solidité aux alcalis ; ils égalisent bien et ne le cèdent à aucun colorant azoïque rouge connu sous le rapport de la solidité au lavage et à la lumière.

Leucodérivés de couleurs azotées de la série anthracénique. « FARBENFABRIKEN » FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 91152. — 11 mars 1896.)

Pour préparer un leucodérivé d'une couleur anthracénique azoté (leucodérivé du vert de quinizarine) on chauffe les leucodérivés des oxyanthraquinones avec une monamine primaire ou une diamine aromatique, à l'abri du contact de l'air, avec ou sans le concours d'un véhicule.

Par oxydation ces leucodérivés fournissent les verts de quinizarine (Voyez le brevet 86150.)

Procédé pour introduire des restes d'amines dans les hydrures des oxyanthraquinones. Addition aux brevets 86150 et 89090. « FARBENFABRIKEN » FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 91149. — 13 octobre 1895.)

En faisant agir la p-toluidine sur l'hydrure de quinizarine (leucoquinizarine n° 2 du brevet n° 89027) en présence d'acide borique, on obtient nettement et sans formation concomitante de produits quelconques le colorant vert décrit dans le brevet n° 86150.

Si l'on remplace la p-toluidine dans cette réaction, par une autre amine aromatique primaire ou par une diamine, on obtient des colorants analogues offrant tous une forme cristalline caractéristique.

Procédé pour introduire des restes d'amines oxyanthraquinones. Addition aux brevets 96150 et 91149. — 13 octobre 1895. — « FARBENFABRIKEN » FRIEDR. BAYER et Cie, Elberfeld.

Dans le procédé du brevet 86150 on peut remplacer les oxyanthraquinones par les leucodérivés ou hydrures correspondants en opérant en présence d'un oxydant.

Couleurs thiaziniques bleues teignant sur mordants. Addition au brevet n° 90176. « FARBENFABRIKEN » FRIEDR, BAYER et Cie. — (Br. allemand, 91232 du 2 avril 1893.)

Au lieu de faire agir, comme dans le brevet principal, l'o-amidonaphtol ou un de ses dérivés sur le nitrosodérivé d'une amine aromatique secondaire ou tertiaire, en présence d'hyposulfite, on peut condenser les mêmes amidonaphtols avec les acides p-phénylènediaminethiosulfoniques avec le concours d'un agent d'oxydation. On aboutit aux mêmes colorants qui sont décrits dans le brevet n° 90176.

Couleurs thiaziniques bleues teignant sur mordants. Addition aux brevets 90176 et 91232 (précédent.) « FARBENFABRIKEN » FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 91233, 6 mai 1893.)

Au lieu des nitrosodérivés, des naphtols, dioxynaphtalines, etc., énumérés au brevet principal, on peut partir pour obtenir les colorants du brevet 90176 des azodérivés correspondants. Exemple : On part de l'azoïque résultant de l'union de l'acide diazonaphtionique avec l'acide β^1 naphtol α^4 monosulfonique. En faisant agir sur ce composé les produits de condensation de la nitrosodiméthylaniline et du thiosulfate de sodium, on obtient le même colorant qui prend naissance par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'acide β^1 nitroso α^1 naphtol $\alpha^2\alpha^4$ disulfonique, en présence d'hyposulfite (thiosulfate.)

Couleurs thiaziniques bleues teignant sur mordants. Addition aux brevets 90176 et 91233 (précédent). « FARBENFABRIKEN » FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld, — Br. allemand, 91234. — 3 décembre 1893.)

Le procédé du brevet principal peut être étendu aux dérivés nitrosés des dioxynaphtalines monoalcoylées et aux acides oxynaphtoxylacétiques.

Les colorants qui dérivent de ces nouveaux constituants ressemblent beaucoup à ceux qu'on obtient avec le nitroso-β-naphtol. L'introduction du groupe éthoxyl ou oxacétique, ne modifie pas le caractère de la molécule colorante. Toutefois le colorant qui contient le résidu acétique est un peu plus soluble à l'eau.

Coleurs substantives pour coton dérivées des acides $\beta^1\alpha^4$ amidonapthol β^3 sulfoniques alcoylés. JOH. RUD. GEIGY. à Bâle. — (Br. allemand, 91506. — 23 avril 1895.)

Alors que l'acide phénylé-γ du brevet n° 79014 ne se prête pas à la préparation de couleurs disazoïques symétriques solubles, les acides β^1 amido-α^4 naphtol-β^3 sulfoniques méthylés et éthylés se comportent tout autrement. En les unissant à des tétrazodérivés de paradiamines, on obtient des colorants disazoïques symétriques, bien solubles à l'eau, teignant le coton non mordancé en nuances grises allant jusqu'au noir et remarquablement solides au lavage et à la lumière. A ce point de vue, ces nouveaux colorants surpassent ceux qu'on obtient d'après le brevet n° 55648 au moyen de l'acide β^1 amido-α^4 naphtol-β^3 sulfonique non substitué.

Couleurs azoïques teignant le coton en bain acide, neutre ou alcalin. Addition au brevet n° 56456. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, Paris. — Br. allemand, 91507. — 27 avril 1895.)

On obtient une série de nouveaux colorants azoïques qui jouissent de la propriété de teindre la fibre végétale en bain acide, alcalin ou neutre, en opérant d'après les indications du brevet principal, avec les combinaisons suivantes :

Le diazodérivé de la p-nitraniline, de la p-nitro-o-toluidine fondant à 127° ou de la m-nitro-o-toluidine fondant à 107° est uni à :

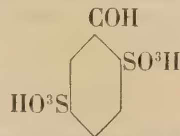
l'acide amidonaphtoldisulfonique G ou H,
l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique S,
ou l'acide chromotropique.

L'azoïque ainsi obtenu teint la laine mais non le coton ; si on le soumet à la réduction en milieu

alcalin (par le glucose, l'acide arsénieux ou le sulfure de sodium) il se métamorphose en une couleur oxyazoïque qui offre à l'égard des fibres végétales les propriétés communes à cette classe de colorants.

Procédé de préparation de couleurs du groupe du vert malachite au moyen de l'acide benzaldéhyde-2-5-disulfonique. Addition aux brevets 89397 et 90486. — JOH. RUD. GEIGY, à Bâle. — (Br. allemand, 91315 du 27 septembre 1896.)

On obtient des couleurs analogues à celles décrites dans les brevets 89397 et 90486 en remplaçant, dans les préparations décrites dans ces brevets, l'acide benzaldéhyde-o-sulfonique par un acide benzaldéhydedisulfonique dont l'un des groupes SO^3H est en ortho, par exemple par l'acide :



Les colorants dérivés de ce nouvel acide diffèrent peu par leur nuance des colorants correspondants de l'aldéhyde o-monosulfoconjugué ; mais ils sont plus solubles dans l'eau et montent mieux sur la laine, les bains s'épuisant presqu'à fond.

Couleurs anthracéniques noires substantives. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 91508 du 18 juin 1895.)

En insistant sur l'action des sulfures ou polysulfures alcalins sur les dinitroanthraquinones, diamido-anthraquinones ou produits de réduction intermédiaires bleus, jusqu'à complète solubilité à l'eau, on obtient de nouveaux colorants qu'on déplace par un acide de leurs solutions aqueuses. Solubles en violet dans l'eau, les alcalis ou les sulfures alcalins, ces pigments teignent directement le coton, sur bains alcalins (alcali caustique ou sulfures) en noir.

Procédé pour transformer des couleurs et substances tannantes naturelles en nouvelles combinaisons au moyen des bisulfites alcalins. LEPETIT, DOLLFUS et GANTZER, à Milan. — (Br. allemand, 91603 du 21 avril 1896.)

Le procédé consiste à faire agir un sulfite ou bisulfite alcalin à des températures de 100 à 150°, éventuellement sous pression sur les extraits des couleurs naturelles ou les extraits tanniques : bois jaune, quercitron, quebracho, etc. On peut agir directement sur le bois rapé et extraire ensuite. Sauf dans le cas du quebracho tous les produits ainsi obtenus sont moins solubles à l'eau que le point de départ, la matière colorante non modifiée. Ils donnent en teinture des nuances plus vives et plus nourries et, dans le cas des tannins, fournissent des cuirs plus souples et de nuance plus claire.

Procédé de préparation d'acides rhodaminesulfoniques dérivés des acides alcooloxyphtaliques. PAUL FRITSCH, à Marbourg. — (Br. allemand, 91604. — 10 juin 1896.)

On prépare avec les acides alcoyloxyphtaliques des rhodamines substituées (alcoyloxyphtaliques) suivant les procédés habituels de préparation des rhodamines. Le produit de condensation est sulfoconjugué. Les acides rhodaminesulfoniques ainsi obtenus teignent la laine sur bains acides en nuances analogues à celles de la rhodamine type, mais plus nourries. En raison de leur caractère acide elles ne se prêtent plus à la teinture des cotons tannés.

Procédé de préparation de couleurs jaunes. H. WICHELHAUS, à Berlin. — (Br. allemand, 91606, du 20 août 1896.)

Le dinaphtoquinonoxyde, décrit dans le brevet n° 83042, se condense à la température ordinaire avec l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine pour former l'oxime ou l'hydrazone correspondantes. Ce sont des couleurs jaunes brunes applicables à la teinture de la laine et de la soie.

Procédé de préparation de couleurs noires substantives. RAYMOND VIDAL, à Paris. Addition au brevet n° 84632. — (Br. allemand, 91719. — 23 mars 1894.)

On peut remplacer avantageusement les dérivés dihydroxylés benzéniques, dans la préparation de colorants soufrés, par les dioxydérivés ou quinones de la série de la naphtaline. Les propriétés des colorants obtenus ne diffèrent pas sensiblement des propriétés des produits préparés d'après le brevet 84632 ; ils teignent les fibres végétales non mordancées en nuances noires verdâtres qui, fixées en bain de perchlorure de fer ou de bichromate passent au noir ou au noir bleuté.

Procédé de préparation des dérivés sulfitiques des couleurs soufrées applicables à l'impression. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, Paris. — (Br. allemand, 91720. — 19 février 1895.)

Les colorants décrits au brevet n° 82748 solubles seulement dans les lessives alcalines ou les sulfures alcalins se transforment par application du procédé breveté dans le n° 88392 en couleurs solubles dans l'eau seule ou acidulée. Ils sont en conséquence plus aisément applicables à la teinture et à l'impression sur coton.

Couleurs azoïques solubles à l'eau obtenues avec les safranines et le β-naphtol. DAHL et Cie à Barmen. — (Br. allemand, 91721. — 31 mai 1895.)

On obtient, en faisant agir une diazosafranine sur le β–naphtol, un colorant soluble à l'eau, lorsqu'on opère sans excès d'acide ou d'alcali, c'est-à-dire en faisant agir exactement une molécule de chlorure de diazosafranine sur une molécule de β-naphtolate de sodium.

La matière colorante se forme immédiatement et s'achève dans l'espace de quelques heures. On porte à l'ébullition, déplace la matière colorante par le sel et filtre à chaud.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques substantives. « GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE » à Bâle. — (Br. allemand, 91817. — 22 mars 1896.)

On fait agir un sel de diamide sur la solution faiblement acide d'un paradiazo-aldéhyde puis, après peu de temps de contact, on verse la liqueur dans le composant phénol ou amine en solution alcaline ou acide faible. Les couleurs ainsi obtenues sont identiques à celles qu'on a décrites dans le brevet 90357 et qui sont obtenues en partant des composés dianhydrotétrazoïques. (?)

Procédé de préparation de couleurs disazoïques primaires noires au moyen de l'acide $\alpha^1\alpha^4$ (1 : 8) oxynaphtylaminemonosulfonique. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand, 91855, du 24 juillet 1891.)

En unissant une molécule d'acide $\alpha^1\alpha^4$ amidonaphtol α^2 sulfonique avec deux molécules d'un diazodérivé, on obtient de nouvelles couleurs disazoïques noires, isomériques de celles qui sont décrites dans les brevets n° 71199 et 81241, teignant en nuances aussi nourries, mais plus rougeâtres que ces dernières.

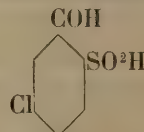
Suivant que l'on emploie deux molécules du même diazodérivé ou deux diazos différents, les combinaisons obtenues sont symétriques ou mixtes : les plus intéressantes ont été préparées avec une molécule d'acide $\alpha^1\alpha^5$ oxynaphtylaminemonosulfonique et deux molécules d'aniline, toluidine, xylidine, p-anisidine, p-nitraniline, acéto-p-phénylènediamine, acide p-amidosalicylique, amidoindazol et α-naphtylamine, etc. Il semble indifférent d'opérer la première ou la seconde copulation ou toutes deux en milieu alcalin, neutre ou acide ; quel que soit le procédé, on aboutit finalement au même colorant disazoïque noir.

Procédé de préparation d'un colorant brun rouge au moyen du disulfure de diphénylène. PIERRE GENVRESSE, à Besançon, et SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHONE. Lyon. — (Br. allemand, 91816. — 22 mars 1896.)

On chauffe pendant une douzaine d'heures à une température de 100° et de préférence en vase clos, un mélange à poids égaux de disulfure de diphénylène $(C^6H^4)^2S^2$. — Le produit de la réaction est traité par l'eau et débarrassé de l'acide sulfurique en excès par la baryte. Par évaporation, la liqueur filtrée abandonne un composé de la formule empirique $C^6H^4S^2O^3$ sous forme de poudre noire bronzée, très soluble à l'eau, insoluble dans l'acide acétique et dans la benzine. Sa solution aqueuse est rouge et teint la soie, la laine, le coton directement en nuances rouges brunes. Le coton mordancé prend des nuances diverses suivant la nature du mordant.

Procédé de préparation de couleurs du groupe du vert malachite au moyen de l'aldéhyde m-chloro-o-sulfobenzoïque. Addition aux brevets n°s 89397 et 91315. JOH. RUD. GEIGY, à Bâle. — (Br. allemand, 91818 du 2 juin 1896.)

Au lieu de l'o-sulfobenzaldéhyde employée dans le procédé décrit dans le brevet n° 90486, on peut employer l'aldéhyde m-chloro-o-sulfobenzoïque :



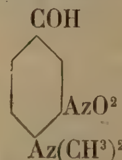
Les couleurs dérivées sont un peu plus jaunâtres que celles préparées au moyen de l'aldéhyde orthosulfonique non chloré.

Couleurs polyazoïques directes dérivées de l'acide chromotropique. Addition au brevet n° 89285. « FARBWERKE » MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 91894. — 2 mars 1895.)

Les nouvelles combinaisons sont analogues à celles décrites dans le brevet principal. Elles s'obtiennent en faisant agir une molécule d'un tétrazodérivé sur une molécule d'une couleur azoïque à base d'acide chromotropique et une molécule de résorcine. Leurs nuances varient du gris au noir.

Procédé de préparation de l'aldéhyde m-nitro p-diméthylamidobenzoïque. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin.— (Br. allemand, 92019 du 20 juin 1896.)

En nitrant l'aldéhyde p-diméthylamidobenzoïque en solution sulfurique par l'acide nitrique monohydraté, on obtient l'aldéhyde m-nitro-p-diméthylamidobenzoïque :



Ce composé est soluble dans la benzine, l'éther, l'alcool et cristallise au sein de ce dernier solvant en aiguilles jaunes fondant à 102-103°. Il offre de l'intérêt pour la préparation de matières colorantes du groupe du triphénylméthane.

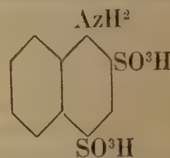
Procédé pour séparer la déhydro-p-toluidine de l'acide primulinesulfonique. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 92011. — 11 août 1896.)

La technique des matières colorantes n'utilise, en général, les bases obtenues par l'action du soufre sur la p-toluidine qu'à l'état de sulfoconjugués. Or, les sels ammoniacaux des acides sulfoniques de la primuline et de la déhydrothio-p-toluidine sont très diversement solubles dans l'eau.

En nous basant sur cette observation nous attaquons directement par l'acide sulfurique, à température modérée, le produit de l'action du soufre sur la p-toluidine et dissolvons la cuite sulfurique dans l'eau additionnée d'ammoniaque. Par le refroidissement, le sel ammoniacal de l'acide déhydro-thio-p-toluidinesulfonique se sépare à peu près quantitativement en cristaux, tandis que l'acide primulinesulfonique reste dissous à l'état de sel d'ammonium ; on le déplace de la liqueur par le sel marin.

Procédé de préparation d'un acide α-naphtylaminedisulfonique au moyen de l'α-nitronaphtaline et d'un sulfite. « FARBWERKE » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 92082 du 27 avril 1895.)

En chauffant à 100° C. environ l'α-nitronaphtaline avec une solution de bisulfite de sodium contenant environ 20 % SO^2, on donne naissance à l'acide α^1 naphtylamine, $\beta^1\alpha^2$ disulfonique :



Il se forme en même temps une petite quantité d'acide naphtionique que l'on isole facilement en reprenant le produit de la réaction par un peu d'eau après l'avoir acidulé par l'acide chlorhydrique. Le sel sodique du nouvel acide α-naphtylaminedisulfonique est très soluble dans l'eau ; on l'utilise pour la préparation de matières colorantes.

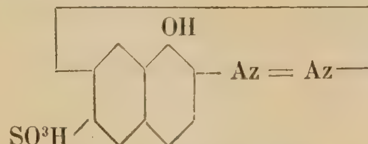
Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques. Addition au brevet 91503. « FARBWERKE » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 92084, du 1er juillet 1896.)

On a décrit dans le brevet n° 91503 un procédé de préparation des aldéhydes aromatiques consistant

à oxyder les bases du type C^6H^5. AzH. H^2C. C^6H^5 en milieu acide ; on obtient ainsi, par dédoublement d'un composé benzylidénique transitoire : C^6H^5. Az = CH. C^6H^5, un aldéhyde avec régénération de l'amine. Nous avons modifié ce procédé en oxydant en solution acétonique au moyen d'un oxydant alcalin ou neutre (manganate ou permanganate) et nous pouvons ainsi isoler le composé benzylidénique que nous dédoublons ultérieurement, par un acide minéral dilué, en aldéhyde et amine.

Procédé de préparation d'acides diamidonaphtolsulfoniques. « Farbwerke », Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 92012. — 12 août 1896.)

Si l'on traite par les alcalis un acide diazonaphtolsulfonique, il se forme, en même temps que les produits colorés, un composé de condensation moléculaire, la valence active du groupe diago se satisfaisant avec un atome de carbone du noyau naphtaline de la même molécule. Ainsi, avec l'acide amidonaphtolsulfonique G, on obtient probablement le composé :



Quant aux composés colorés qui se forment en même temps et qui n'ont aucune valeur comme colorants, l'action des réducteurs les transforme en acides diamidonaphtolmonosulfoniques ou diamidonaphtoldisulfoniques. On peut utiliser ceux-ci pour la préparation de matières colorantes et particulièrement de dérivés correspondants de la naphtoquinone.

Procédé de préparation de couleurs safraninazoïques solubles à l'eau. « Farbwerke », Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 92015 du 30 juin 1895.)

On unit le diazodérivé d'une safranine avec le β-naphtol en suspension en milieu chlorhydrique. Le produit obtenu est, après lavage et dessiccation, facilement soluble dans l'eau.

Procédé de préparation de sels des tétrazodérivés des bases diphényliques avec les acides β-naphtoltrisulfoniques. « Farbenfabriken », Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 92169 du 21 avril 1895.)

Contrairement aux acides naphtol mono et disulfoniques, les acides β-naphtoltrisulfoniques n'engendrent pas de couleurs azoïques avec les tétrazodérivés diphényliques. Il se forme simplement des sels peu solubles. Avec le tétrasodiphényle par exemple, on obtient un β-naphtoltrisulfonate de tétrazodiphényle où l'activité des deux groupes diazoïques est restée entière et qui agit sur la solution alcaline d'un constituant approprié comme le tétrazodiphényle lui-même. Ces sels étant relativement stables peuvent être desséchés et mis sous cette forme dans le commerce pour être utilisés en teinture ou impression.

Procédé de préparation de couleurs aziniques basiques solubles à l'eau, addition au brevet n° 77116. — « Farbenfabriken », Fried. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 92014 du 11 novembre 1892.)

Pour préparer les matières colorantes décrites dans notre brevet principal, il est inutile de partir du chlorhydrate amidoazoïque lorsqu'on opère en milieu acétique. On peut opérer exactement de même avec la base amidoazoïque libre.

En dehors des amidoazoïques dialcoylés, nous en avons trouvé un certain nombre d'autres qui conduisent à des matières colorantes intéressantes. Ainsi les monoalcoylamidoazoïques et même les amidoazoïques non alcoylés fournissent des couleurs de propriétés analogues, en général un peu plus solubles et de nuances plus rougeâtres ou plus jaunâtres que les dialcoylamidoazoïques correspondants.

Au lieu des amines indiquées au brevet principal, on peut utiliser aussi certaine sdiamines alcoylées : diméthyl-m-phénylènediamine asymétrique, monobenzyl-m-phénylènediamine, etc.

La nuance des colorants ainsi obtenus va du rouge ponceau un peu orangé jusqu'au bleu violet. Les dérivés des diamines alphylées sont en général plus bleutés, ceux des diamines alcoylées plus rouges ; ceux des m-toluylènediamines tirent plus sur le jaune que les colorants correspondants obtenus avec les m-phénylènediamines.

Si l'on passe à l'autre constituant de la molécule colorante, on constate que les dérivés des amidoazoïques alcoylés donnent des nuances plus bleutées que ceux des amidoazoïques non substitués.

Le procédé de préparation de tous ces colorants est celui même qu'on a décrit dans le brevet n° 77116.

Procédé de préparation de couleurs oxaziniques vertes, teignant sur mordants. Addition au brevet n° 86415. L. Durand, Huguenin et Cie, à Huningue (Alsace). — (Br. allemand, 92016 du 28 avril 1896.)

En suivant le procédé du brevet n° 86415, on peut aussi introduire des groupes nitrés dans les dérivés halogénés des anilido-oxazines ou de leurs acides sulfoniques. Les colorants obtenus de la sorte se distinguent de ceux du brevet principal par leur nuance plus jaunâtre sur laine chromée ; mais, comme les premiers, ils sont remarquables par leur solidité au foulon, à la lumière et par leur éclat.

On peut aboutir à des colorants oxaziniques nitrés par une voie indirecte en faisant agir le produit de condensation de la nitrosadiméthylaniline avec la tannanilide au lieu d'aniline, la m-nitraniline par exemple. Le sulfoconjugué de cette nitroxazine teint la laine chromée en bleu verdâtre.

Procédé de préparation d'acides m-diamidonaphtolsulfoniques. Kalle et Cie à Biebrich. — (Br. allemand, 92239. — 23 juillet 1896).

Les acides m-naphtylènediaminesulfoniques décrits dans les brevets 89061, 90905 et 90906, soumis à l'action des alcalis fondants, échangent un groupe sulfo contre de l'hydroxyle sans perte d'ammoniaque. On obtient ainsi, en partant des acides naphtylènediaminemonosulfoniques un m-diamidonaphtol, et, en partant des acides naphtylènediaminedisulfoniques un acide m-diamidonaphtolsulfonique.

En raison de la position méta des deux groupes amidés, ces acides diamidonaphtolsulfoniques, con-

trairement à ceux décrits dans le brevet 86488, peuvent être diazotés, et cette propriété se retrouve dans les couleurs azoïques dérivées.

Procédé de préparation de phénols aromatiques contenant le groupe — $CH^2.Az\langle {R \atop R}$ **fixé au noyau**. « FARBENFABRIKEN », FRIEDR. BAYER et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 92309 du 7 juin 1895.)

Nous avons reconnu en poursuivant l'étude de la réaction qui a fait l'objet de notre brevet n° 89979, qu'avec certains phénols le groupe — $CH^2.Az\langle {R \atop R}$ au lieu de prendre la place de l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle, se fixe dans le noyau.

Parmi les phénols qui réagissent dans ce sens, nous citerons en première ligne le phénol ordinaire, les acétamidophénols et l'o-oxyquinoléïne.

Avec les derniers, les acétamidophénols et l'o-oxyquinoléine, on n'obtient que le produit substitué dans le noyau. Avec le phénol ordinaire il se forme, en même temps que l'oxydiméthylbenzylamine une certaine proportion d'éther oxamidométhylphénol diméthylique. Ces produits se séparent facilement par l'action des alcalis où l'éther est insoluble tandis que le phénol substitué dans le noyau est resté soluble.

Couleurs solides pour laine. Addition au brevet n° 87484 du 9 novembre 1894. KALLE et Cie à Biebrich. — (Br. allemand, 92311 du 16 mai 1895.)

En faisant agir 2 molécules du produit intermédiaire formé par l'union d'une molécule de mono-o-nitrotétrazodiphényle et d'une molécule d'acide salicylique sur une molécule de résorcine, il se forme un colorant disazoïque inapplicable directement à la teinture en raison de sa faible solubilité dans l'eau. — Par sulfoconjugaison , on le transforme en un colorant brun soluble, teignant la laine en nuances très solides et résistantes au foulon.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques. Addition aux brevets 65262 et 7105 « FARBENFABRIKEN », FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 92469 du 14 janvier 1894.)

Au lieu des acides amidonaphtolsulfoniques des brevets 65262 et 71015, on emploie avec avantage, comme constituant final des colorants polyazoïques du type décrit aux dits brevets, les acides amidonaphtolsulfoniques dérivés du β^1 amido-α^3 naphtol.

Ces acides qui n'étaient pas encore connus au moment des demandes précédentes de brevet sont notamment l'acide β^1 amido α^3 naphtol β^4 sulfonique du brevet anglais n° 2614 de 1893 et l'acide β^1 amido-α^3 naphtol $\alpha^1\beta^4$ disulfonique du brevet allemand n° 80878.

Les colorants obtenus avec ces composants offrent les propriétés générales des polyazoïques des brevets 65262 et 71015 et leur sont même supérieurs au point de vue de la solidité et de la beauté de leurs nuances.

Couleurs diazoïques secondaires contenant le reste à l'acide $\alpha^1\beta^2$ naphtylènediamine β^3 sulfonique dans la position intermédiaire. KALLE et Cie à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand, n° 92654 du 10 octobre 1895.)

Les couleurs disazoïques simples ou mixtes obtenues en combinant le tétrazodérivé d'une p-diamine avec l'acide m-naphtylènediamine-β^3 sulfonique, peuvent se diazoter par un traitement au nitrite en solution acide. On obtient suivant les proportions des réactifs employés un dérivé diazoïque ou tétrazoïque dont l'union avec un phénol, une amine, un acide phénol ou amine-carbonique ou sulfonique, engendre de nouvelles matières colorantes. Celles-ci montent généralement sur coton, en bains alcalins et salés et le teignent en nuances jaunes, brunes ou rouges brunes nourries et passablement solides.

Perfectionnement à la préparation de couleurs disazoïques secondaires teignant directement le coton. Addition aux brevets 69265 et 83523. « FARBENFABRIKEN », FRIED BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 92708, 16 mars 1894.)

D'après le procédé du brevet n° 69265, on prépare des couleurs disazoïques secondaires en unissant le diazodérivé d'un produit de condensation soufré de la p-toluidine ou de la m-xylidine avec un reste amidé susceptible de donner un nouveau diazo ; on traite ce colorant amidoazoïque par l'acido nitreux et sature par l'acide $\alpha^1\alpha^4$ dioxynaphtalinesulfonique.

Le perfectionnement du présent brevet consiste à employer comme deuxième constituant, dans la position intermédiaire, l'un des acides amidonaphtolsulfoniques suivants :

β^1 amido α^3 naphtol β^4 monosulfonique.
β^1 amido α^3 napthol $\alpha^1\beta^4$ disulfonique.

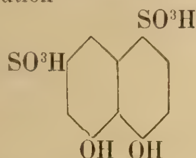
Comme celles du brevet principal, les couleurs disazoïques secondaires ainsi constituées teignent le coton non mordancé, et les nuances obtenues, rouges, violettes et bleu-violettes sont remarquablement solides au savon, aux alcalis et à la lumière.

B. — BREVETS FRANÇAIS

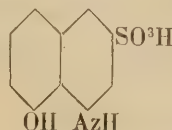
Analysés par M. Thabuis

Procédé de préparation d'acides amidonaphtol et dioxynaphtaline sulfoniques et des matières colorantes qui en dérivent, par Société Farbwerke Mulheim, vormals Leonhardt et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258253. — 21 juillet 1896. — 10 novembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'acide sulfurique, l'acide 1-8-amidonaphtol-3-sulfonique qui est sans importance pratique (obtenu par fusion de l'α-naphtylamine 3-8-sulfo avec les alcalis) pour préparer le disulfoconjugué qui a une grande valeur. — On peut avec cet acide obtenir l'acide dioxynaphtaline disulfo qui est identique avec l'acide dioxynaphtaline du brevet 237872 ayant la constitution



d'où l'acide anidodisulfonique



Description. — On traite l'acide monosulfonique desséché et pulvérisé par cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré. Le disulfo se sépare en cristaux. On le désigne par la lettre B″. Chauffé à 200° avec de l'acide sulfurique, il perd un sulfogroupe pour régénérer le monosulfodérivé. Pour préparer l'acide dioxynaphtaline disulfonique, on chauffe sous pression pendant dix heures à 220° 240° C. 5 kilogrammes d'acide B″ avec 10 kilogrammes de lessive de potasse à 40° B. — La production des couleurs azoïques dérivées se fait suivant les méthodes connues.

Procédé de production de colorants polyazoïques dérivés d'azoxyamines teignant le coton non mordancé, par Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. (Br. 258254. — 21 juillet 1896. — 10 octobre 1896.)

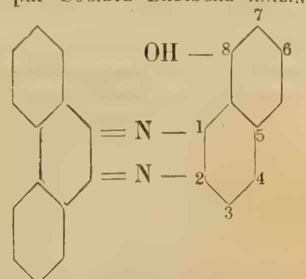
Objet du brevet. — Procédé destiné à transformer les dérivés polyazoïques d'amines nitrées en colorants d'azoxyamines teignant le coton non mordancé.

Description. — Le dérivé obtenu par copulation de 13 kg. 800 de paranitraniline avec 32 kilogrammes d'acide amidonaphtoldisulfonique H est combiné avec le diazo de 9 kg. 900 d'aniline ou de 10 kg. 700 de paratoluidine. On délaie le produit dans 1500 litres d'eau, on additionne de 158 litres de soude à 40° B. 11 kilogrammes de glucose, on chauffe quatre à cinq heures à 50°-60°. Deux molécules de la matière s'unissent en perdant trois molécules d'oxygène. On obtient un nouveau polyazoïque, dérivé d'azoxyamine. Dans des bains à 2 °/₀ de ces matières, le coton se teint en nuances nourries, résistant aux acides et aux alcalis.

Production de matières colorantes mixtes dérivées de la naphtaline et d'azoxyamines teignant le coton non mordancé, par Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. (Br. 258288. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants bleus teignant le coton non mordancé, en copulant l'acide amidonaphtoldisulfonique successivement avec : 1°) En milieu acide avec le tétrazo de différentes azoxyamides ; 2°) en milieu alcalin avec les diazos de dérivés d'amines aromatiques, aniline, orthotoluidine α-naphylamine. — On peut opérer inversement en combinant d'abord le diazo en solution acide, puis le tétrazo en solution alcaline.

Matières colorantes dérivées des oxyphénanthronaphtuzines, par Société Badische anilin und Sodafabrih, rep. par Bletry, voir plus haut les brevets allemands nos 90212 et 90213, du 11 février 96. (Br. 258395. — 29 juillet 1896. — 14 novembre 1896.)



Objet du brevet. — Matières colorantes jaunes pour laine bien résistantes aux alcalis, qui sont les acides sulfoconjugués de la péri (α–β) oxyphénanthronaphtazine :
et de différentes oxyphénanthronaphtazines obtenue par les méthodes suivantes : *a*) Combinaison de la phénanthrènequinone avec K^1 β^1 diamido-α^4 naphtol et sulfoner. *b)* Combinaison de la phénanthrènequinone avec $\alpha^1\beta^1$ diamido–α^4 naphtol et sulfoner.

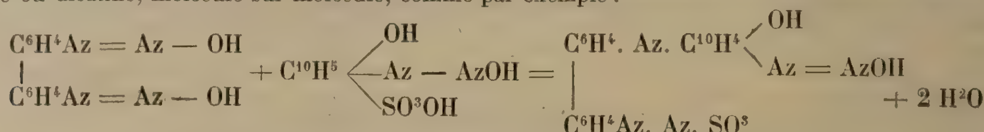
Description. — Préparer d'abord avec le β^1–amido-α^4 naphtol un colorant azoïque quelconque, par exemple, l'acide paraamidobenzènesulfo-azo-β^1 amido α^4 naphtol en combinant le paraamidobenzènesulfo diazoté avec le dit naphtol. On réduit pour obtenir le dérivé diamidé du naphtol et l'acide paraamidobenzènesulfonique est régénéré.

Exemples. — On réduit le colorant azoïque en formant une solution à 1 °/₀ environ rendue faiblement acétique de 73 kg. 37 de sel sodique de l'azo ; on introduit de la poussière de zinc, on agite jusqu'à ce que la réaction soit terminée ; on emploie la solution de diamidonaphtol, car ce corps se décompose facilement, on la verse dans 20 kilogrammes de phénanthrènequinone, 100 kilogrammes de bisulfite à 40° B. 1000 litres d'eau chauffés préalablement à 90°. La réaction est terminée quand le liquide étant filtré et chauffé quelque temps, il ne se sépare plus rien. On purifie par l'alcool. Traité par l'acide sulfurique 5 parties, la matière colorante obtenue donne un sulfo peu soluble teignant la laine en jaune terne ; si on chauffe à 40° C., on obtient un sulfo dont le sel sodique est bien soluble dans l'eau.

2°) 36 kilogrammes d'un mélange de disulfonate sodique des acides $\alpha^1\beta^1$ diamidonaphtaline $\alpha^2\beta^3$ et $\alpha^2\beta^4$-disulfoniques sont dissous dans 500 litres d'eau acidulée à l'acide acétique. On fait couler dans 20 kilogrammes de phénanthrènequinone dissous dans 100 kilogrammes de bisulfite chauffé à 95°. Le produit est séparé par le chlorure de sodium, on presse et l'on dessèche. On introduit 40 kilogrammes de ce disulfo dans un mélange fondant de 20 kilogrammes de potasse et 20 d'eau, on chauffe à 250° jusqu'à ce que le précipité produit par le chlorure de sodium dans une prise d'essai n'augmente plus.

Procédé de préparation de combinaisons intermédiaires renfermant deux groupes diazos convenables pour se combiner, par Dr LANGE à Amsterdam, rep. par ARMENGAUD jeune. (Br. 258466. — 29 juillet 1896. — 16 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Les amidonaphtols ou leurs sulfos diazotés réagissant sur les tétrazos en solution neutre ou alcaline, molécule sur molécule, comme par exemple :

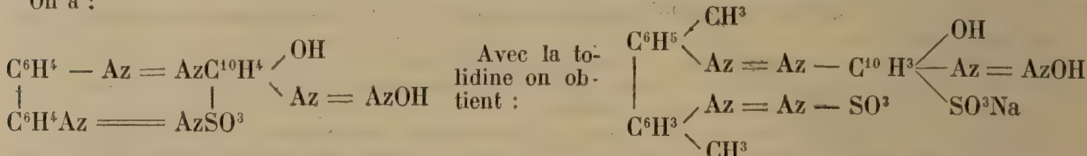


Ces tétrazos asymétriques renferment deux groupes diazoïques qui peuvent se combiner avec les amines, phénols, etc., en deux phases. Dans la première ils donnent une combinaison intermédiaire du type

qui continue à réagir peu à peu.

Description. Exemple. — Dissoudre 18 kg. 400 de benzidine dans 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique, diazoter avec 19 kg. 600 d'azotite de soude. Diazoter de même 24 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique G, ajouter 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique ; mélanger les diazos, ajouter de la soude jusqu'à réaction fortement alcaline.

On a :



Avec la toluidine on obtient :

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques en partant de la paradiamido ditolylamine, p-diamido phényltolylamine, p-diamido oxydiphényltolylamine éther et de leurs homologues, par SOCIÉTÉ ROD. GEIGY, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 258521. — 31 juillet 1896. — 18 novembre 1896.)

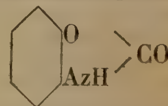
Objet du brevet. — Production de matières colorantes azoïques, par copulation des dérivés désignés ci-dessus avec les acides amidonaphtolsulfoniques.

Description. Préparation de la paradiamidoditolylamine. La solution neutre et réduite de 22 kg. 5 d'amidoazotoluol (contenant les poids moléculaires des chlorhydrates de p-toluylènediamine et o-toluidine) dans 500 litres d'eau est oxydée par une solution contenant 20 kilogrammes de bichromate de potasse à 0°. On réduit l'indamine formée avec 9 kilogrammes de poudre de zinc. Ajouter peu à peu à la température de 0°. La solution incolore est filtrée, on diazote, et on traite par l'acide chlorhydrique pour précipiter les colorants et séparer le chlorure de zinc, puis, on ajoute du carbonate sodique.

On prépare une matière colorante disazoïque symétrique dérivée de la paradiamidométoxyphényltolylamine et de deux molécules d'acide $\alpha^1\alpha^4$ amidonaphtol β^1-β^2 disulfonique en diazotant à 0° une solution de 24 kg. 5 de la p-diamidométoxyphényltolylamine dans 500 litres d'eau et 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B. avec 14 kilogrammes de nitrite, puis on combine avec une solution alcaline de 64 hilogrammes d'acide $\alpha^1\alpha^4$ amido naphtol $\beta^1\beta^2$ disulfonique.

Procédé de préparation d'un dérivé aminé et carboxylé du carbonyl-o-amidophénol ainsi que de matières colorantes azoïques dérivant de cet acide et tirant sur mordants, par WEISS, chimiste à Charlottenbourg, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 7 août 1896. — 26 novembre 1896).

Objet du brevet. — Par action du gaz phosgène sur une solution alcaline d'o-aminophénol, on obtient un oxycarbonyle représenté par le schéma suivant :



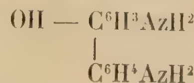
et fusible à 141°-143° (Chetsnicki-Ber. XX-177). Ce produit est une acétone. Le présent brevet a pour but la préparation d'un dérivé carboxylique de ce corps et de dérivés azoïques.

Description. Exemple. L'acide dinitrosalicylique transformé en acide nitraminosalicylique est dissous dans l'eau contenant quatre fois et demi la quantité théorique d'alcali. On fait passer un courant de gaz phosgène à une température de 30° à 35°. La réaction est terminée lorsque la solution traitée par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique ne donne plus la réaction avec le naphtoldisulfonate de sodium R. Il cristallise en aiguilles blanches fusibles à 263°. Réduit par 8 kilogrammes d'étain et 16 kilogrammes d'acide chlorhydrique pour 24 kilogrammes du corps en question il donne un dérivé fusible à 252° en aiguilles blanches. Ce dernier dérivé est diazotable par les méthodes ordinaires et le diazo obtenu de fève sur mordants ; avec la laine chromée il donne des teintes solides.

Procédé de préparation du diamido oxydiphényle, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. (Br. 258735. — 7 août 1896. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du diamidooxydiphényle basé sur ce fait que l'oxyazobenzol en solution acide est réduit en aniline et p-amidophénol. Ses éthers alcoylés, donnent des amidines

(Jacobsey B. 25, p. 992, 26 p. 681-688-689), dérivées de l'o-ou p-amidodiphénylamine. Or, les éthers à acides organiques se comportent différemment et fournissent des dérivés basiques tels que l'oxyamidodiphényle. Le dérivé acétylé fournit par exemple une base isomère de l'oxyhydrobenzol et qui se forme par transposition du groupe acétylique c'est l'oxydiamidodiphényl ;



Description. — 10 grammes d'oxyazobenzol acétyté (Wallach et Kiepenheuer B. 14, p. 2617) sont finement pulvérisés et additionnés lentement en remuant constamment à 60° d'une solution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique (40 grammes de chlorure dans 100 d'acide chlorhydrique à 38°), on a soin de refroidir à l'eau de manière à ne pas dépasser 40°. Après un jour on a un sel double d'étain, contenant un peu de benzidine. On décompose ce sel par un courant d'hydrogène sulfuré. On évapore dans un courant de gaz carbonique, on précipite la benzidine par l'acide sulfurique dilué et neutralise par le carbonate de sodium. L'oxydiamidodiphényle en solution alcaline se colore à l'air en brun foncé. C'est une base diamine primaire cristallisant de l'eau bouillante en grosses aiguilles. Il peut servir à la production de matières colorantes et comme développateur photographique. On peut pour le préparer partir de l'oxyhydrazobenzolacétyle (Goldschmidt et Brubacher. Ber. 24, p. 230.)

Procédé de préparation de colorants diazoïques primaires dérivés de l'acide salicylique, par Manufacture Lyonnaise des matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258783. — 10 août 1896. — 28 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Production de colorants disazoïques en faisant réagir deux molécules de composé disazoïque snr l'acide salicylique.

Description. Exemple. — Ajouter au diazodérivé de 13 kg. 8 de paranitraniline en solution alcaline 41,6 du colorant formé par l'acide 2,7 diazonaphtalinesulfonique et l'acide salicylique. Le colorant préparé ainsi teint en brun la laine chromée.

Utilisation de réactions chimiques pour la préparation d'encres incolores écrivant instantanément sur tous genres de papiers préparés à cet effet, par Testud de Beauregard, 162, rue Lafayette. — (Br. 258935. — 15 août 1896. — 2 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à écrire avec une solution susceptible de donner des caractères sur un papier imprégné d'une autre solution formant précipité avec la première.

Production de matières colorantes du groupe des rhodamines et du rhodol, par la Société pour l'industrie chimique à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 259420. — 3 septembre 1896. — 21 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer le produit intermédiaire provenant de la combinaison d'une molécule d'anhydride phtalique avec une molécule de métoxyorthophénylamine, puis à combiner ce produit avec une molécule de résorcine ou tout autre phénol ou leurs dérivés, enfin à transformer en sulfo en traitant par l'acide sulfurique à 80 $^0/_0$.

Description. — Pour préparer le corps intermédiaire, on arrête la fusion de la matière chauffée à 120°-130° C., au moment où il se produit un premier épaississement. On extrait le produit par un dissolvant convenable, alcool ou autre, 175 p. de ce corps sont mélangées avec 55 p. de résorcine et chauffées à 170°-175° pendant une heure. Après refroidissement on pulvérise la masse et on traite par l'eau bouillante, puis par le toluène pour dissoudre les impuretés. — Le produit est soluble dans l'alcool. On le sulfoconjugué en traitant le sulfate par 10 p. d'acide sulfurique à 80 $^0/_0$.

Procédé de préparation d'une matière colorante dérivée de la dinitronaphtaline α^1-α^4 = 1 = 8, par Badische Anilin und Sodafabrik, rep. par Bletry. — (Br. 255452. — 10 août 1896. — 20 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une matière colorante en réduisant la dinitronaphtaline par le glucose en présence de bisulfite.

Description. — Chauffer à 80° environ 10 kilogrammes de dinitronaphtaline avec 800 litres d'eau, 10 kilogrammes de glucose, 20 kilogrammes de bisulfite à 38° B. et 20 kilogrammes de soude caustique à 30° B. On sépare le colorant à la manière ordinaire.

Préparation de matières colorantes diazoïques et basiques, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 256156. — 6 mars 1896. — 15 août 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les matières colorantes contenant des ammoniums quaternaires du brevet 249227 avec des diazoïques ou à transformer des aminoazoïques contenant le groupe ammonium en diazos et à combiner ces diazos avec amines, phénols, etc. 2°) à combiner des oxy ou amidoazoïques avec des diagos d'ammoniums quartenaires par la méthode ordinaire.

Cert. d'ad. au brevet précédent (256156, 4 septembre 1896. — 22 décembre 1896). — Modification consistant à remplacer les bases amidoammonium par l'amidobenzylamime ou ses dérivés alcoylés dans la chaîne latérale.

Procédé de fabrication d'un colorant noir, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. (Br. 259509. — 7 septembre 1896. — 23 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Production de colorant noir teignant directement, consistant à chauffer le métadinitrophénol avec des sulfures alcalins.

Description. — 25 kilogrammes de dinitrophénol sont chauffés à 110° pendant une heure avec 125 kilogrammes de sulfure de sodium et 50 kilogrammes de soufre. On porte la température à 160° peu à peu jusqu'à ce que la fonte soit devenue solide. L'opération dure deux à trois heures. Le produit s'emploie en solution alcaline ou sulfuré.

Procédé de production de dérivés acidylés de l'α^1-amido-α^2 naphtol et des matières colorantes qui en dérivent, par Actien Gesellschaft. für Anilin Fabrikation à Berlin, rep. par Chassevent. — (Br. 259701. — 14 septembre 1896. — 4 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés acidylés de l'α^1 amido α^2 naphtol consistant à

le chauffer en présence d'acétate de soude et d'anhydride acétique. On obtient ainsi le dérivé diacide, mais si on n'opère pas en présence d'un excès d'anhydride et à une température moins élevée, il ne se produit que le dérivé monoacide. Le dérivé diacétylé traité par la soude perd le groupe acide substitué dans le résidu phénolique. — Ces corps donnent des colorants azoïques qui peuvent se fixer directement sur la fibre.

Description. Exemple. — 10 kilogrammes du chlorhydrate de l'α^1-amido α^4-naphtol bien séché et pulvérisé finement sont additionnés de 5 kilogrammes d'acétate de sodium et ajoutés à un mélange de 5 kilogrammes d'anhydride acétique et de 10 kilogrammes d'acide acétique cristallisable. Le mélange s'échauffe, forme bouillie. On traite par l'eau, on distille l'excès d'acide, et le produit cristallise en aiguilles fusibles à 185°-186°, c'est le naphtocétal. On chauffe le diacétylamido naphtol (f : = 158° C.) avec une solution de soude à 20 % jusqu'à dissolution complète et on précipite le naphtocétal par un acide. Pour combiner sur fibre on opère de la façon suivante :

300 grammes de napthocétal, 10 litres d'eau, 100 grammes de carbonate de sodium sont mélangés et on imprègne la fibre. La couleur est faite avec : paranitraniline 138 grammes, eau, 1 litre refroidie avec glace, 500 grammes ; on ajoute 70 grammes de nitrite de sodium. Dans un demi litre d'eau filtrée on ajoute 1 kg. 500 d'un épaississant composé de 5 kilogrammes d'amidon, 275 litres d'eau, 7 litres d'acide acétique à 6°B., 30 kilogrammes de gomme, 5 kilogrammes d'acétate de sodium. Après impression on lave au savon, on obtient des nuances bleues, rouge-foncé, etc. On peut remplacer la paranitraniline par l'acide napthtionique, l'acide diamidostilbènesulfonique, etc.

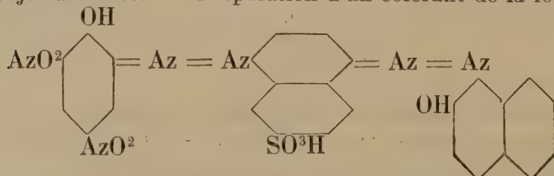
Préparation des acides phtaliques, sulfophtaliques en chauffant avec de l'acide sulfurique la naphtaline, ses dérivés ou d'autres corps contenant le noyau naphtalique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Bletry. — (Br. 259766. — 16 septembre 1896. — 5 janvier 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la naphtaline à 200°, soit en présence soit en l'absence d'oxydes ou de sels métalliques tels que le sulfate de mercure

Description — Exemple. — 100 parties de naphtaline, 1500 parties d'acide sulfurique monohydraté, 50 parties de sulfate de mercure sont chauffées d'abord à 200°, puis on monte à 250° enfin à 300°, jusqu'à ce que le contenu de la cornue soit épais et presque sec. On peut employer le napthol au lieu de naphtaline. *Exemple.* 100 parties de β. naphtol, 300 parties d'acide sulfurique fumant à 20 % d'anhydride sont mélangées jusqu'à dissolution, puis on ajoute 1000 parties d'acide sulfurique monohydraté, 40 parties de nitrate de mercure. On peut employer l'acide naphtionique, le phénauthrène, etc. L'acide sulfophtalique s'obtient avec 100 parties de naphtaline, 300 d'acide sulfurique à 20 %, 1200 parties d'acide sulfurique monohydraté ; on chauffe 10 heures à 250° C., il se produit les acides monosulfo-phtaliques.

Production d'un colorant teignant la laine mordancée, Société Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin, rep par Chassevent. — (Br. 260056. — 28 septembre 1896. — 15 janvier 1897).

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant de la forme



par l'action d'une molécule de l'acide picramique diazoté sur une molécule d'acide α^1 naphtylamine-β^3 ou β^4 monosulfonique, ou d'un mélange de ces deux acides, puis combinaison du diazo ainsi obtenu avec 1 mol. de β-naphtol.

Production de nouvelles matières colorantes trizazoïques, par Levinstein, à Manchester, rep. par Danzer. — (Br. 260210. — 5 octobre 1096. — 18 janvier 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner une molécule des tétrazos des paradiamines aromatiques avec 1 molécule d'acide salicylique ou des homologues et 1 molécule d'aniline ou des homologues.

Description. — Diazoter 18 kg. 4 de benzidine, combiner avec 14 kilogrammes d'acide salicylique. Après réaction terminée, faire couler le produit dans une solution aqueuse de 26 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline. Laisser reposer 12 heures, puis chauffer à 40°-50° pendant 6 heures, séparer ensuite par les méthodes ordinaires l'excès d'aniline. On diazote avec 72 kilogrammes de nitrite après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique, on laisse en repos, puis l'on verse dans une solution alcaline de 24 kilogrammes d'acide γ-amidonaphtolsulfonique.

Procédé de fabrication d'-o et p-nitrobenzine et de ses homologues, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 260329 — 10 octobre 1896. — 21 janvier 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer. 1°) Un mélange de chlorure ou de bromure d'o-nitrobenzène ou d'o-nitrotoluène obtenu par chloruration ou bromuration incomplète de l'o-nitrotoluène. 2°) Le mélange de chlorure ou bromure p-nitrobenzylique ou de l'o-nitrotoluène par chloruration ou bromuration indirecte à une température élevée avec l'aniline ou ses homologues.

Description. — 300 kilogrammes d'o ou p-nitrotoluène incomplètement chloruré obtenu en faisant réagir le chlore sur le nitrotoluène à 120°-180° contenant 50 % de dérivé chloré, soit 170 kilogrammes d'o ou para chlorodérivé, 190 kilogrammes d'aniline ou ses homologues sont chauffés à 85°-90°, la température est élevée à 120°-180° suivant la base employée, on laisse refroidir à 90° et l'on ajoute 300 litres d'eau. On fait bouillir pour enlever les sels solubles, entraîner la nitrobenzaniline et le nitrotoluène par la vapeur d'eau. On soumet à la distillation, le nitrotoluène distille et la nitrobenzaniline reste et est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Production de nouvelles matières colorantes, par Levinstein, rep. par Assi et Genès. — (Br. 260268. — 8 octobre 1896. — 20 janvier 1897).

Objet du brevet. — Production de matières colorantes dérivées du nouvel acide naphtylène diamine sulfonique ($AzH^2AzH^2.SO^3H.\alpha^1\alpha^2\beta^1$) du brevet 256862 en combinant une molécule du diazo de cet acide avec une molécule d'un corps susceptible de diazotation. On diazote l'amidoazoïque ainsi obtenu et l'on combine le diazo-azo avec une molécule d'amine, diamine, phénol, etc.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes mono-azoïques virant au brun après traitement au chrome et résistant au foulon sur laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'anilinf, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 260555. — 19 octobre 1876. — 26 janvier 1897.)

Objet du brevet — Procédé de préparation de colorants monoazoïques, consistant à faire réagir le diazo de l'acide, 1,8 amidonaphtol 4. sulfonique sur l'α-naphtylamine.

Description. — Traiter 2 kg. 39 d'acide 1,8 amidonaphol 4 sulfonique dissous dans 0,42 kg. de soude caustique et 90 litres d'eau par 0 kg. 69 de nitrite, on verse le mélange dans 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique refroidi à 0° contenant 0 kg. 920 d'acide chlorhydrique. On ajoute le diazo à une solution de 1 kg. 43 d'α-naphtylamine dans 30 litres d'eau contenant une quantité calculée d'acide chlorhydrique refroidi à 25°. On introduit ensuite 3 kilogrammes d'acétate de soude cristallisé. La réaction se termine au bout de quelques heures en chauffant peu à peu, finalement jusqu'à 80° C. On transforme la matière colorante en sel sodique avec 2 kg. 2 de soude. Le sel obtenu est peu soluble dans l'eau froide, il teint la laine en violet sur bain acide et en brun en présence des chromates. La nuance résiste au foulon et à la lumière.

Procédé de fabrication d'un colorant bleu, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. (Br. 260848. — 29 octobre 1896. — 5 février 1897).

Objet du brevet. — Préparation de colorant bleu au moyen de l'acide 1,8 amido naphtol 3 disulfonique avec 1,5 amidonaphtol en solution acide.

Description. — Diazoter 32 kilogrammes d'acide amidonaphtol avec 7 kilogrammes de nitrite et 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique, on sépare le diazo et on étend avec 500 litres d'eau. On ajoute alors 16 kilogrammes de 1,5 amidonaphtol, 300 litres d'eau et 30 kilogrammes d'une solution d'acétate de soude. Au bout de peu de temps la solution bleu foncé est neutralisée par la soude 20 kilogrammes, et on achève la précipitation par le sel marin.

Nouvelles matières colorantes teignant en vert bleu ou bleu et nouveaux dérivés chlorés et sulfonés de l'aldéhyde benzoïque applicables à leur fabrication, par Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 260805. — 28 octobre 1896. — 5 février 1897).

Objet du brevet. — Préparation de l'acide orthochlorobenzaldéhydemétasulfonique et combinaison avec l'acide benzylorthotoluidinesulfonique pour obtenir des matières colorantes.

Description. — 1 partie d'arthochlorobenzaldéhyde est introduite dans 5 parties d'acide sulfurique fumant à 30 % en maintenant la température à 10°. Agiter pendant 2 heures, chauffer à 80°-85° jusqu'à ce que la matière délayée dans de l'eau ne présente plue l'odeur d'aldéhyde, séparer à la manière ordinaire.

1°) On transforme 20 kilogrammes du sel calcique en dérivé disulfoné en chauffant 8 à 10 heures en autoclave à 180°-200° C avec 200 litres de solution de bisulfite de soude à 10 % neutralisé par la soude. On traite par 5 kilogrammes d'acide sulfurique pour mettre l'acide en liberté.

2°) On traite 100 parties de dichlorobenzaldéhyde, 125 de toluène bichloré par 600 parties d'une solution de bisulfite à 40 % additionnée de 160 parties de soude à 30 %, 240 parties d'eau. On chauffe en autoclave pendant 6 à 8 heures sous 8 à 9 atmosphères de pression, puis on isole l'acide benzaldéhyde disulfonique obtenu.

3°) 3,5 parties de dichlorobenzaldéhyde sont chauffées avec 45 parties d'acide benzylorthotoluidine sulfonique et 25 parties d'acide sulfurique à 40 % d'anhydride pendant 8 heures à 120°. Le leuco dérivé se dissout dans le carbonate de sodium et on le réprécipite par l'acide sulfurique. On transforme le leucosulfo en sel de calcium, on évapore à sec et on oxyde 7,5 du mélange avec 200 parties d'eau additionnée d'acide sulfurique et 6 parties de peroxyde plomb à 40 %. La matière colorante est isolée à la manière ordinaire. On peut combiner une molécule d'acide orthochlorobenzaldéhydesulfonique avec deux molécules de benzylorthotoluidinesulfo ou une molécule d'orthobenzaldéhydesulfo avec deux molécules d'acide benzylorthotoluidinesulfonique.

Procédé de fabrication de matières colorantes disazoïques basiques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 261968. — 7 décembre 1896. — 16 mars 1897).

Objet du brevet. — Matières colorantes disazoïques obtenues par diazotation des corps amidoazoïques et copulation avec des bases d'ammoniums aromatiques et hydroxylées.

Matières colorantes sulfurées directes, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 258978. — 18 août 1896. — 5 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matières colorantes sulfurées teignant directement les fibres végétales. Ces colorants sont dihydroxylés, amidohydroxylés, diamidés, sulfurés, triamidés, etc.

Description. Exemple. — Résorcine saturée de gaz ammoniac 30 kilogrammes, soufre 7 kg. 400, chauffer 8 heures à 260°. — Métaamidophénol 22, soufre 6.400, chauffer de même. Avec la métaphénylène diamine on opère de la même façon. — Les dérivés sulfurés tels que le sulfaminol (métoxythiodiphénylamine) peuvent être soumis au même traitement. — Chrysoïdine, brun bismarck 25 kilogrammes, sulfure de sodium 30 kilogrammes, chauffer à 240° et après réduction ajouter soufre 6 kg. 400.

Production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant dérivés d'acides sulfoniques du benzidine sulfone, par Société Petersen et Cie, à Schweitsertlolle, près Bâle (Suisse). — (Br. 259646. — 12 septembre 1896. — 30 décembre 1896).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes consistant à copuler les tétrazos des acides sulfoniques du benzidinesulfone avec deux molécules d'acide γ amido-naphtol sulfonique, à diazoter le produit intermédiaire obtenu et combiner avec métaphénylène diamine.

Description. — Diazoter avec 15 kilogrammes de nitrite la quantité correspondante d'acide benzidinesulfone disulfonique, combiner avec une solution alcaline d'acide γ-amido-napholsulfonique 34 kilogrammes, diazoter le produit et ajouter 23 kilogrammes de métaphénylène, diamine. Teint le coton en noir bleu.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Conversion des colorants azoïques dérivés des dioxynaphtalines et de leurs acides sulfoniques en nitroso-azoïques qui teignent sur mordant de chrome en nuances allant du jaune au brun, par Levinstein ltd et J. Levinstein Manchester. — (Br. anglais, 7596. — 10 avril 1896. — 16 avril 1897).

Description. — Le diazoïque obtenu avec 14 kilogrammes de p.-nitraniline est combiné avec 26 kg. 2 de sel de sodium de l'acide dioxynaphtaline sulfonique R. en solution faiblement acétique. On y ajoute ensuite une solution de 7 kg. 5 de nitrite de soude et le tout est versé dans 30 kilogrammes HCl à 20°B. puis étendu d'eau et refroidi, après 12 heures on précipite par NaCl. Le même colorant est obtenu en faisant agir le dérivé nitrosé du dioxynaphtalinesulfonate de sodium R sur le diazobenzène.

Perfectionnement dans la production de couleurs, Léon Paul Marchlewski, Manchester, E. S. Wilson et E. Stewart, Londres. — (Br. anglais, 9477. — 5 mai 1896. — 1er mai 1897).

Objet du brevet. — Condensation du produit appelé « gossypol » (voir Br. anglais, 24418, de 1895) avec les nitroso-diméthyl ou diéthylaniline en solutions acétique ou alcoolique.

Description. — 1° Environ 3 parties de gossypol sont mélangées avec 2 parties de dérivé nitrosé et chauffées en solution alcoolique ou acétique pendant plusieurs heures, le produit est versé dans l'eau et la couleur précipitée par le sel. La couleur ainsi obtenue n'est pas soluble dans l'eau. On peut employer pour la teinture la matière colorante dissoute dans l'acide acétique ou l'alcool.

La matière colorante peut aussi être sulfonée à la température de 125° C. elle est alors soluble dans l'eau. (Le produit appelé « gossypol » est retiré de l'huile de graine de coton).

Perfectionnements dans la production des matières colorantes basiques, Read Holliday et Sons ltd et H. Deau, à Huddersfield (Angleterre). — Br. anglais, 11309. — 23 mai 1896.

Objet du brevet. — Substitution du diamido-diphénylméthane à l'aniline dans la préparation des bleus de rosaniline. Quoique les colorants ainsi obtenus possèdent la même nuance, ils ont une plus grande affinité pour le coton.

Description. Exemple. — On chauffe pendant plusieurs heures un mélange de

Diamido diphénylméthane	300 kilos.
Rosaniline (base)	50 »
Acide benzoïque	3,5 »

à la température de 160°-C. jusqu'à ce qu'un échantillon présente une couleur vert-bleuâtre. La fonte est purifiée par dissolution dans HCl dilué et précipitation par le sel.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, Read Holliday and Sons ltd, Jos. Turner et Jas. Turner, à Huddersfield. — (Brevet anglais, 11360. — 26 mai 1896. — 17 avril 1897).

Objet du brevet. — Préparation de colorants en chauffant du soufre et du sulfure de sodium avec : les acides sulfonés du benzène ou de la naphtaline, les nitroso oxybenzènes ou naphtalines ou leurs homologues, les diamido-naphtalines ou leurs acides sulfoniques, soit seuls soit mélangés avec les substances suivantes : phénols, naphtols, leurs dérivés nitrosés, nitrés, oxy-anidés, etc., etc.

Description. Exemple. — Un mélange de 3 kilogrammes de soufre, 20 kilogrammes de sulfure de sodium, 4 kilogrammes d'acide benzène disulfonique sont chauffés dans une marmite en fer à 220-230°C. pendant 4 heures. La fonte est une masse noire, soluble dans l'eau et teignant le coton soit à chaud ou à froid.

Au lieu des 4 kilogrammes de benzène disulfonique on peut employer la même quantité de l'une des substances citées plus haut.

Matières colorantes poly-azoïques, Leopold Cassella et Cie, Francfort S/Mein. — (Br. anglais, 12142. — 3 juin 1896. — 17 avril 1897).

Objet du brevet. — Production de colorants poly-azoïques par combinaison de 1 molécule d'un dérivé tétrazoïque avec 1 molécule d'acides naphtylaminesulfoniques $\alpha^1\beta^3$ ou $\alpha^1\ \beta^4$, diazotation du produit obtenu et combinaison avec 1 molécule de phénol et une molécule de métadiamine chrysoïdine, brun Bismark, Vesuvine, etc.

Description. — Le produit de la combinaison d'un tétrazoïque et d'une molécule d'acide naphtylamine, quand il est rediazoté, possède la formule



$$(2) - Az = Az - P - Az = Az - C^{10}H^5\,(SO^3H) - Az = Az - (1)$$

dans laquelle le groupe diazoïque (1) réagit plus facilement que (2).

Lorsque le groupe 1 est saturé, on peut combiner le groupe 2 avec des amines qui ne sont pas stables vis-à-vis de l'acide nitreux et qui auraient été affectées lors de la rediazotation si elles avaient été combinées auparavant avec la para-diamine.

Production de matières colorantes violettes convenables à la teinture de la laine, L. Cassella, et Cie Francfort S/Mein. — (Br. anglais, 12556. — 8 juin 1886. — 17 avril 1897).

Objet du brevet. — Production de colorants azoïques par combinaison des acides péri-amidonaphtol sulfoniques avec les monoalkylnaphtylamines.

Description. -- 32 parties (en poids) d'acide amidonaphtoldisulfonique H sont diazotées à 10-15°C. avec 7 parties de nitrite de soude. On y introduit ensuite une solution de chlorhydrate de 18 parties de monoéthylo-α-naphtylamine, la température de cette solution étant 60°C. Après 12 heures on neutralise l'acide et on précipite par le sel.

Des matières colorantes similaires s'obtiennent en partant des acides disulfoniques 2,4 ou 4,6 de l'amido-naphtol 1,8.

Manufacture et production de nouvelles matières colorantes directes. A. G. Green et A. R. Wahl, Manchester. — (Br. anglais, 12922. — 11 juin 1896. — 8 mai 1897.

Objet du brevet. — 1° Production d'une nouvelle série de matières colorantes directes dérivant de la déhydrothioparatoluidine et de la primuline ou leurs homologues, en condensant leurs acides sulfoniques avec l'acide para nitrotoluol sulfonique en présence d'alcalis caustiques.

2° Les colorants ainsi obtenus, soumis à une réduction en solution alcaline, sont convertis en nouvelles matières colorantes directes teignant le coton en nuances plus oranges.

Description. Exemple I. — 14 kilos de p-nitrotoluol sulfonate de soude à 85 °/₀, 8 kg.5 de déhydrothioparatoluidinesulfonate de soude sont dissous dans :

50 litres d'eau et chauffés avec 2 1/2 litres de NaOH à 24 °/₀ pendant 3-4 heures à 90-100°C.

La matière colorante se précipite, elle teint le coton en jaune solide.

Exemple II. — 25 kilos du produit obtenu de cette manière sont dissous dans :

400 litres d'eau, et on y ajoute 10 litres de NaOH à 24 °/₀.

puis on y fait couler une solution de 5 kilogrammes de glucose dans 50 litres d'eau et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve en bleu dans H^2SO^4.

La couleur est précipitée par NaCl, elle teint le coton en orangé solide aux alcalis, au savon, au chlore et à la lumière.

Perfectionnements dans la manufacture des matières colorantes azoïques. J. Levinstein et Levinstein ltd, Manchester. — (Br. anglais, 14144. — 26 juin 1896. — 1er mai 1897).

Objet du brevet. — Combinaisons de la paraphénylènediamine avec 1 molécule de α^1-naphtylamine — α^4-sulfonique et combinaison de ce produit intermédiaire tétrazoté avec 2 molécules d'un acide naphtolsulfonique.

Description. — Pour obtenir ces dérivés tétrazoïques de la p-phénylènediamine il faut employer les deux méthodes indirectes bien connues :

1° Diazoter la paranitraniline, combiner le diazoïque, réduire le groupe nitro qui existe dans le colorant nitroazoïque obtenu, et diazoter le groupe amido formé ;

2° Diazoter l'acétylparaphénylénediamine; combiner puis saponifier le groupe acétyle et diazoter le second groupe amidogène.

Manufacture et production de matières colorantes avec les dinitronaphtalines. Badische Anilin und Soda Fabrik. Ludwigshafen S/Rhin. — (Br. anglais, 20250. — 12 septembre 1896. — 10 avril 1897).

Objet du brevet. — Manufacture de nouvelles matières colorantes par traitement du dinitronaphtalène 1.4′ par un agent réducteur et du sulfite ou du bisulfite de soude, soit simultanément ou bien séparément. On peut aussi employer un mélange de dinitronaphtaline 1.1′ et 1.4′.

Description. — Dans le brevet 7766 de 1896 on décrit des colorants violet-bleus obtenus en soumettant la dinitronaphtaline 1.1′ au traitement décrit plus haut. Avec le dinitro 1.4′ on opère ainsi : Mélanger environ 200 parties de dinitronaphtaline 1.4′ avec environ 800 parties d'eau et 200 parties de soude caustique (24 °/₀ NaOH), 550 parties d'une solution de bisulfite à 40 °/₀. Chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution de la dinitronaphtaline, diluer avec 1000 parties d'eau, filtrer, acidifier avec 700 parties HCl à 32 °/₀, faire bouillir, refroidir, la matière colorante se précipite.

Nouvelles matières colorantes rouges du groupe du triphénylméthane. Jules Joseph Mathieu Ville, à Montpellier. (Br. anglais, 16039. — 20 juillet 1896. — 13 mars 1897).

Objet du brevet.— Procédé consistant à chauffer des hydrazines aromatiques avec de l'acide rosolique.

Description. — On chauffe pendant 12 heures dans une marmite à réfrigérant ascendant :

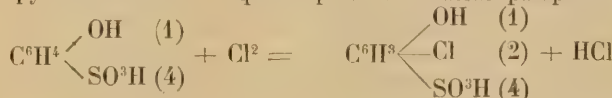
a) 3 molécules de phénylhydrazine et une d'acide rosolique.

b) 2 molécules de phénylhydrazine et une d'acide rosolique en présence d'alcool.

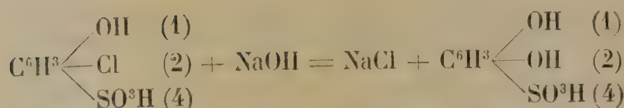
c) 1 molécule de phénylhydrazine et une d'acide rosolique en présence d'alcool.

Perfectionnements dans la manufacture de l'acide pyrocatéchnie sulfonique et des produits intermédiaires. Société chimique des usines du Rhône anciennement Gillard. P. Monnet et Cartier. Lyon. — (Br. anglais 14131. — 6 juillet 1896. — 19 juin 1897).

Objet du brevet. — Préparation de l'acide pyrocatéchine sulfonique en partant de l'acide paraphénolsulfonique dans lequel on introduit un halogène, et le dérivé halogéné est fondu avec des alcalis ; l'élément halogéné est remplacé par OH.



$$C^6H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ SO^3H & (4) \end{cases} + Cl^2 = C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ Cl & (2) \\ SO^3H & (4) \end{cases} + HCl$$



Description. — L'acide paraphénolsulfonique est préparé en chauffant molécules égales de phénol et d'acide sulfurique à 66°-Bé pendant plusieurs jours au bain-marie. La masse refroidie est dissoute dans le 1/3 de son poids d'eau plus 5-10 % d'acide sulfurique. On fait passer un courant de Cl ou Br à la température ordinaire (2 at. de Br ou Cl pour 1 molécule de phénolsulfonique), la température monte de 20 à 60°-C, le produit est versé dans l'eau, neutralisé par CaO, et le sel de Ca converti en sel de sodium. Ce sel de sodium est mélangé avec la 1/2 ou avec son poids de NaOH aqueuse, puis chauffé 8 à 10 heures à 250°C, le produit est dissous dans l'eau et neutralisé par un acide minéral, de préférence H^2SO^4 et la solution concentrée et séparée des cristaux de sulfate de soude.

Procédé d'obtention de nouveaux colorants de la série des phtaléines. Société chimique Bindschedler à Bâle. (Br. anglais 12180. — 17 mai 1897. — 19 juin 1897).

Objet du brevet. — Condensation des acides dialkyl amido-oxybenzoylbenzoïques avec le para-amido-ortho-crésol en solution sulfurique. Les matières colorantes qui en résultent peuvent être éthérifiées et elles teignent le coton mordancé au tannin en jaune-rouge.

Description. — 31 kilogrammes d'acide diéthylamido-oxybenzoyl-benzoïque et 15 kilogrammes de paramido ortho-crésol (CH^3 : OH : HzH^2 = 1 : 2 : 4) sont mélangés avec 180 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté, 40 kilogrammes d'eau, puis chauffés à 140-160°C. jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve dans l'eau chaude. Le mélange est versé dans 1000 litres d'eau, puis chauffé. On refroidit, filtre, lave et le résidu est suspendu dans 100 litres d'alcool ; 100 litres d'ammoniaque à 10 % sont ajoutés, on chauffe, et filtre, puis on ajoute 100 litres d'HCl à 30 % au liquide filtré chaud. Après chauffage, on refroidit, il se dépose des cristaux d'un reflet vert, on les recueille et les sèche. 30 kilogrammes de ces cristaux sont chauffés avec 100 litres d'alcool et 45 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté pendant 8 heures, le mélange est coulé dans 1000 litres d'eau et la matière colorante est précipitée par du bisulfate de potasse.

Procédé d'obtention de nouveaux colorants de la série des phtaléines. Société chimique Bindschedler à Bâle. — (Br. anglais 12181. — 17 mai 1897. — 26 juin 1897).

Objet du brevet. — Les acides dialkyl-amido-oxybenzol-benzoïques peuvent aussi se condenser avec la résorcine, et les colorants, lorsqu'ils sont éthérifiés, teignent la laine et la soie et le coton mordancées au tannin en jaune-rouge.

Description. — 28 kilogrammes d'acide diméthylamido-oxybenzoyl-benzoïque sont chauffés au bain-marie avec 14 kilogrammes de résorcine, 180 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté et 180 kilogrammes d'eau jusqu'à ce que l'intensité de la couleur d'un échantillon versé dans l'eau chaude n'augmente plus. Le mélange est versé dans 1000 litres d'eau et chauffé pendant longtemps. Par refroidissement, il se dépose des cristaux que l'on sépare. On peut les purifier par dissolutions dans un alcali et précipitation : ces rhodols s'éthérifient en chauffant avec l'alcool et les acides minéraux.

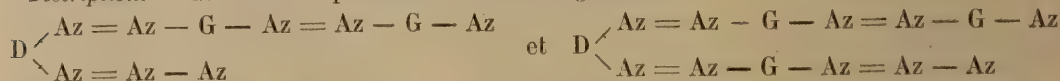
Production de nouveaux colorants azoïques. Claus, Rée et Marchlewski à Manchester. — (Br. anglais 18020. — 14 août 1896. — 26 juin 1897).

Objet du brevet. — 1° Production de nouveaux colorants diamidodisazoïques en combinant 1 molécule de chlorure de diazoamidodiphényle avec 1 molécule du composé amidoazoïque obtenu en diazotant l'acide amidonaphtolsulfonique γ et le combinant avec lui-même en solution alcaline.

2° Production de nouveaux colorants polyazoïques en partant du produit intermédiaire obtenu en combinant le tétrazodiphényle (benzidine ou ses dérivés) avec 1 molécule d'acide naphtolsulfonique (soit 1,4 ou R). Ce produit intermédiaire est combiné avec 1 molécule de l'amidoazoïque résultant de là combinaison de l'acide γ amidonaphtolsulfonique diazoté avec lui-même, en solution alcaline.

3° Combinaison du diazoïque du colorant de la revendication 2 avec 1 molécule de m-phénylènediamine, m-toluylènediamine ou résorcine.

Description. — Ces colorants possèdent les formules générales.



dans lesquelles D est une para-diamine telle que la benzidine, tolidine, dianisidine, p-phénylènediamine, etc. G, un acide amidonaphtolsulfonique tel que l'acide γ. X représente une diamine ou bien de la résorcine.

Exemple. — 21.2 parties de tolidine sont tétrazotées, puis introduites dans une solution alcaline de 22.7 parties d'acide naphtolsulfonique 1.4 (Ac. de Neville-Winter). On ajoute à ce produit intermédiaire une solution alcaline de 49 parties du dérivé amidoazoïque de l'acide γ diazoté et combiné avec lui-même. Le colorant obtenu teint le coton en bleu-rougeâtre. Sa solution alcaline acidifiée par HCl est diazotée avec 7 parties de nitrite, et le diazoïque est versé dans une solution alcaline de 12.2 parties de m-toluylènediamine ou la quantité équivalente de m-phénylènediamine ou de résorcine.

Procédés pour préparer des solutions de matières colorantes naturelles ou artificielles pour la teinture et l'impression. Bœhringer fils à Nideringelheim. — (Br. anglais 21211. — 24 septembre 1896. — 3 juillet 1897).

Ce brevet est le correspondant du brevet français 259959. Voir *Moniteur Scientifique*, août 1897, page 135.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Perfectionnement dans la préparation des corps imprégnant les manchons pour lumière à incandescence, N. Caro et W. Saulmann, Berlin. — (Patente anglaise 14448 du 30 juin 1896.)

Le pouvoir d'émettre de la lumière des manchons imprégnés de cérium et de thorine est basé, non sur l'existence d'un composé d'oxydes de cérium et de thorium, mais sur ce que l'oxyde de cérium mélangé ou non avec un autre oxyde analogue, est capable de rendre incandescent l'oxyde de thorium à une températurs où cet oxyde isolé n'émettrait pas de lumière. Des compositions d'oxyde de cérium avec des éléments trivalents, tels que l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le bore et le vanadium, jouissent de la même propriété que l'oxyde de cérium et peuvent être obtenus sous forme cristalline. Si, par exemple, on ajoute à une solution de nitrate de cérium une solution d'acide arsénique, le mélange restera limpide à froid ; mais si l'on fait bouillir, l'arséniate de cérium se sépare sous forme de précipité cristallin.

Les auteurs plongent les tricots dont ils confectionnent leurs manchons dans une solution d'un sel de cérium, puis dans l'acide arsénique, par exemple, l'acide borique, etc. Il se dépose sur la fibre le composé cristallin correspondant. On passe ensuite en nitrate de thorium, sèche et calcine les manchons comme d'habitude.

Les sels de cérium peuvent être remplacés par les sels d'autres terres analogues (lanthane, didyme, etc.)

Perfectionnement relatif à la préparation des substances pour imprégner les manchons des becs à incandescence, A. J. Eiffe, Londres, et F. Meyer et C[ie], Berlin. — (Patente anglaise 15500, du 13 juillet 1896.)

Certains oxydes « sont susceptibles à haute température de s'emparer de l'oxygène et de le restituer. » Si de petites quantités (0,05 à 0,10 $^0/_0$) de ces « oxydes de corps transporteurs d'oxygène » dans un état de division extrême, sont dilués dans de grandes quantités de corps réfractaire « non transporteurs d'oxygène » et que le tout soit exposé à la partie extérieure d'une flamme non lumineuse, une réduction et une oxydation simultanée se produisent, d'où résulte une vive lumière. Sur cette idée, les inventeurs préparent de la manière habituelle un manchon incandescent, composé de chaux, environ 27,5 $^0/_0$; zircone, environ 72,3 $^0/_0$, auxquels ils ajoutent comme « vecteurs d'oxygène » : oxyde de vanadium, 0,10 $^0/_0$; oxyde de ruthénium, 0,05 $^0/_0$ et oxyde de rhodium, 0,05 $^0/_0$.

Claims du brevet. — Emploi des oxydes de rhodium, ruthénium, vanadium, seuls ou en mélange dans un état de division extrême, et dilués dans nn mélange de zircone et de chaux.

Nouveau brûleur, chalumeau ou bec Bunsen, pour application de la combustion d'un mélange d'air et de gaz ou de vapeurs inflammables, à l'obtention d'une vive incandescence des substances minérales employées dans les becs à incandescence par le gaz, connus sous le nom de « Bec Auer» ou « Von Welsbach », ou autres becs analogues (Injection d'air sous pression), J. de Brouwer, Bruges (Belgique). — (Patente anglaise 20697, du 1[er] novembre 1895.)

Dans ces brûleurs, l'air est admis sous pression et entraîne avec lui le gaz ou les vapeurs inflammables, à l'inverse de ce qui a lieu dans les brûleurs actuels.

Lampes électriques à incandescence, corps incandescent, destinés à cet usage. Procédé de préparation dudit corps (Tubes creux), J. F. Bachmann, A. Vogt, C. C. Weiner, D[r] J' Kirchner, et A. König (Vienne). — (Patente anglaise 18628, du 22 août 1896.)

Au lieu des filaments ordinaires, les corps incandescents pour lampes sont faits avec un mélange intime de charbon aggloméré ou de graphite et d'oxydes réfractaires non-conducteurs (oxydes de calcium, magnésium, chrome), ou de silice, alumine, réduits en poudre et intimement mélangés, d'abord à l'état sec, puis dans une machine, avec aide de la chaleur, après addition d'un agent agglutinant comme le goudron. Pendant qu'elle est chaude, la masse est amenée par pression sous la forme désirée, c'est-à-dire en tubes de 3 millimètres de diamètre. Ces tubes sont ensuite coupés en morceaux de longueur convenable, durcis à l'air, chauffés dans un creuset avec du graphite pendant quarante-huit heures, ensuite au chalumeau à gaz ou au four électrique.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Procédé de gélatinisation des composés nitrés, D[r] Max Bielefeldt, à Wittenberg. — (Br. allemand B. n° 19126. — 22 mai 1896. — 18 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de gélatinisation des corps nitrés comme la nitroglycérine, les nitromélasses, nitronaphtols, nitronaphtaline, nitrosucre, nitrotoluène, nitrophénols, nitrobenzène, nitrocellulose, soit isolément, soit en mélange ou avec adjonction d'autres corps, résines, huiles grasses, huiles minérales ou huile de résine, laques ou vernis, consistant à traiter ces composés nitrés par le chlorure de soufre.

Description. — Je traite le composé nitré par le chlorure de soufre, soit en délayant le corps nitré liquide comme la nitroglycérine ou le nitrobenzène dans le chlorure de soufre ou inversement. Il est quelquefois nécessaire de refroidir énergiquement pour éviter une élévation de température exagérée.

Au lieu de procéder au mélange directe des deux corps, on peut les diluer dans un véhicule comme

l'éther, l'alcool, l'éther acétique, la benzine, ou encore une huile siccative ou non, huile de résine, etc., dans laquelle le composé nitré n'est pas soluble mais reste simplement en suspension. (C'est dans ce dernier pararraphe que paraît se trouver le vrai point visé par le brevet: l'action du chlorure de soufre sur les huiles donnant, comme l'on sait, des produits gélatineux spéciaux, connus sous le nom de caoutchouc factice ; celui-ci serait, dans le cas présent, imprégné dans toute sa masse par le composé nitré employé.)

Les gélatines ainsi obtenues peuvent être façonnées en grains, feuillets, etc., et mélangées à des composés oxydants ou carbonés pour donner des explosifs plus ou moins brisants.

Préparation d'explosifs au moyen du salpêtre ammoniacal et de savon, L. Kelbetz, à Wiener Neustadt. — (Br. allemand K. 14072. — 12 juin 1896. — 12 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'explosifs par le mélange intime de nitrate d'ammonium avec des sels solides d'acides gras (savons) avec ou sans addition de charbon.

Description. — On mélange dans un appareil convenable 100 parties de nitrate d'ammonium avec une proportion de savon pouvant aller jusqu'à 10 %. L'addition de quelques centièmes de charbon ou d'une substance hydrocarbonée, facilite l'inflammation de l'explosif. La présence de savon rend beaucoup plus aisé le mélange du nitrate d'ammonium avec d'autres composés et abaisse en même temps le point d'inflammation.

Préparation d'un explosif remplaçant la poudre de mine, Westfalische Sprengstoff Actien Gesellschat, à Wittenberg. — (Br. allemand W. n° 11808. — 22 avril 1896. — 11 février 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation d'un explosif détonant directement au contact d'une mèche ordinaire, destiné à remplacer la poudre de mine et ses substituts habituels, consistant à ajouter au mélange connu de salpêtre de soude (contenant plus ou moins de salpêtre de potasse) et de soufre, en guise de substance carbonée, une résine ou corps gras dont le point de fusion soit supérieur à 30°C, inférieur à 200°C, et une petite dose d'un chromate, notamment de bichromate de potassium.

2° Procédé pour opérer le mélange des substances indiquées au § 1, consistant à les soumettre, sans les humecter d'eau, à l'action combinée d'une forte pression et de la chaleur.

Description. — Voici les proportions que nous avons trouvées les plus favorables pour une bonne poudre de mine :

Salpêtre de soude	69 parties
Salpêtre de potasse	5 —
Soufre	10 —
Goudron de houille	15 —
Bichromate de potasse	1 —
	100

On peut opérer le mélange en suivant les procédés habituels de fabrication de la poudre noire ; mais on peut aussi obtenir une poudre très homogène en malaxant à sec, avec le concours d'une forte pression entre des plaques chauffées.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Procédé de tannage rapide, H. Lervin et fils, à Falkenburg. — (Br. allemand L. n° 9112. — 27 juillet 1894. — 14 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour tanner les peaux en solutions concentrées d'extraits végétaux tanniques, consistant à enduire au préalable le côté fleur de la peau à traiter avec de l'huile ou de la graisse, et à immerger ensuite dans le bain de tannin.

Description. — Les peaux préparées et gonflées comme à l'habitude sont exprimées puis étendues, le côté fleur en haut. On les frotte avec un corps gras ou une huile appropriée qui protège la fleur contre l'action trop vive d'un bain concentré et empêche sa contraction. On peut alors employer des bains marquant plus de 5°B., et même des bains chauds sans risquer de recroqueviller les peaux. Le même procédé est applicable à des peaux déjà partiellement tannées par l'ancien procédé. On opère comme ci-dessus, exprime, étend, enduit avec un corps gras et achève le tannage en bain concentré.

Procédé pour le tannage des peaux (sous la pression hydraulique), R. W. James, Londres, — (Patente anglaise 20154. — 11 septembre 1896).

Les peaux sont préparées à la manière habituelle, et plongées dans les liqueurs tannantes contenues dans une cuve de cuivre à parois résistantes. On soumet à la pression hydraulique de cinq ou six atmosphères. Après vingt-quatre heures, le liquide tannant est renforcé ou partiellement renouvelé. Après quinze ou vingt jours pour les peaux de veau, cinquante ou soixante pour les autres, l'opération est terminée.

Procédé pour rendre transparentes et durcir les peaux, M. A. Lehfeldt, à Breslau. — (Br. allemand L. 9896. — 12 octobre 1895. — 14 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre transparentes et durcir les peaux, consistant à traiter les peaux avec de l'huile ou des hydrocarbures chauds, la durée de l'immersion et la température du bain permettant de varier à l'infini la transparence et la dureté du produit.

Description. — Après épilage, suivant les procédés habituels, les peaux sont cuites dans un bain d'huile, de vaseline ou de corps gras fondu. Ce traitement les durcit, les rend transparentes et leur donne une apparence cornée.

Préparation d'un extrait tannique au moyen des lessives de cellulose sulfitique, M. Konig, à Brunn (Moravie). — (Br. allemand H. 17695. — 17 août 1896. — 1er mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un extrait tannique au moyen des lessives de cellulose sulfitique, consistant à concentrer ces lessives, les neutraliser par la chaux caustique ou carbonatée, les

traiter par un acide dont le sel calcaire est insoluble ou peu soluble, en proportion équivalente à la proportion de chaux qu'elles contiennent (acide oxalique, sulfurique), à en éliminer par un courant de vapeur d'eau les acides volatils (acide sulfureux, acétique, etc.), puis à les concentrer.

Description. — Les lessives provenant du traitement sulfitique de la cellulose sont soigneusement neutralisées par la chaux caustique ou carbonatée, puis évaporées à la consistance d'environ 15-18° B. On les traite alors dans un bac doublé de plomb par une quantité d'acide sulfurique étendu correspondant à la teneur en chaux, puis on les porte au bouillon, au moyen d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne les acides volatils. On sépare le gypse et concentre dans un appareil à vide jusqu'à 28-30°B. L'extrait ainsi obtenu peut être employé dans la tannerie, comme un extrait tannique ordinaire.

Procédé pour clarifier et décolorer les extraits tanniques, Dr R. Combret, à Paris. — (Br. allemand C. n° 6256. — 20 juillet 1896. — 22 avril 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé pour obtenir des extraits tanniques concentrés, limpides et peu colorés, consistant à ajouter à l'extrait avant concentration un acide (oxalique, sulfurique, sulfureux ou nitrique), puis à neutraliser l'excès d'acide au moyen d'acétate basique de plomb. Dans le cas où l'on a employé l'acide nitrique, on complète la neutralisation au moyen d'hydrate d'alumine en gelée.

2° Application du procédé du § 1 à la clarification et décoloration des extraits tanniques commerciaux, consistant à ajouter à l'extrait l'un des acides sus-indiqués et à neutraliser ensuite par l'acétate basique de plomb.

Procédé de préparation de colles au moyen de la substance cornée. Addition au brevet 82498. — Dr A. Mitscherlich, à Fribourg en Brisgan. — (Br. allemand M. 12978. — 15 juin 1896. — 26 avril 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé du brevet n° 82498, pour la préparation de colloïdes dérivés de la substance cornée, au moyen des lessives de cellulose sulfitique, consistant à dissoudre les produits contenant de la kératine (corne ou analogues) dans les lessives sulfitiques préalablement traitées par un alcali, potasse ou soude, caustique ou carbonatée ou par la chaux.

Description. — Dans de spacieux vases en grès, on traite la lessive sulfitique par un alcali caustique ou carbonaté jusqu'à faible réaction alcaline. Pour une lessive d'une densité de 4,04, on ajoute, par exemple, 6 $^0/_0$ de sel de soude sec.

Pour une concentration différente, on modifiera la proportion d'alcali en conséquence. On brasse bien le mélange, puis laisse se déposer le précipité formé de sulfite et carbonate de calcium, carbonate de magnésium, etc. La liqueur est traitée maintenant par 3 $^0/_0$ de chaux vive, éteinte et délayée en lait. Un nouveau dépôt de craie se forme aux dépens du carbonate de soude dont l'alcali reste en partie libre en partie combiné à des substances mal connues ; la liqueur ainsi obtenue jouit de la propriété de dissoudre ou gélatiniser abondamment la corne à une température inférieure à 100°C. On s'assure de la manière suivante que le produit est bon : chauffé dans un tube à essai, le liquide doit resté clair ; s'il se trouble, on y ajoute une nouvelle dose de sel de soude. Pour qu'il ne donne pas une écume gênante à l'emploi, il ne doit pas dégager beaucoup de gaz carbonique lorsqu'on y ajoute à chaud quelques gouttes d'acide ; si le dégagement d'acide carbonique est abondant, on traite par une nouvelle proportion de lait de chaux. En résumé, il ne doit y avoir dans la liqueur ni excès de chaux ni abondance de carbonate alcalin.

UTILISATION ET EPURATION DE RESIDUS INDUSTRIELS

Procédé d'épuration de l'eau, Ph. Boisserand, à Paris. — (Br. allemand B. 17349. — 6 mars 1895. — 29 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de purification des eaux, consistant à ajouter à celles-ci un excès de permanganate alcalin terreux, et à filtrer à travers une masse poreuse, formée principalement de peroxyde de manganèse, dans le but de détruire les microbes et de brûler les substances organiques.

Description. — L'eau à épurer arrive dans un grand réservoir dont la masse filtrante est surtout formée de peroxyde de manganèse. On l'a traitée au préalable par un excès de permanganate alcalino-terreux. On emploie, par exemple, pour 100 mètres cubes d'eau de Seine, environ 100 grammes de permanganate alcalino-terreux (?) en dissolution et environ 100 grammes de peroxyde de manganèse régénéré (Schlamm Weldon.)

Procédé pour adoucir les eaux dures au moyen d'oléates alcalins, M. Glaesener et G. Glaesener, à Châtillon (Belgique), et D. d'Huart, à Luxembourg. — (Br. allemand G. n° 10558. — 6 mai 1896. — 6 mai 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé pour adoucir les eaux dures au moyen d'oléates alcalins, consistant à ajouter un oléate (savon oléïque) en quantité à peu près équivalente à la dose de sel alcalino-terreux contenu dans l'eau traitée, soit sous forme de savon, soit à l'état de constituants d'un savon, c'est-à-dire acide oléïque et soude caustique, par exemple.

2° Procédé pour clarifier l'eau traitée suivant le procédé du § 1, consistant à y ajouter de petites doses (correspondant à peu près à l'excès d'alcali résultant du traitement par le savon), d'un sel d'alumine ou de fer, soit avant, soit après séparation de l'oléate alcalino-terreux. On achève par un filtrage sur filtre de sable.

Description. — Dans un bac muni d'agitateur, on traite l'eau à épurer par la quantité voulue d'acide oléïque, et par une proportion correspondante de lessive alcaline caustique. Après peu de temps de brassage, les oléates alcalino-terreux formés se séparent à l'état de masse poisseuse, insoluble, se rassemblant à la surface de l'eau. Si les proportions des réactifs correspondent à peu près juste à la teneur de l'eau en sels alcalino-terreux, l'eau résultant de ce traitement peut être directement utilisée dans l'industrie, surtout lorsqu'une légère opalescence n'est pas un inconvénient pour l'usage auquel on la destine.

Cette opalescence est due à un très faible excès d'oléate alcalin dont il est facile de se débarrasser au moyen de sels métalliques convenablement choisis parmi les sels neutres rougissant le papier de tournesol, comme les sels d'alumine ou de fer.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé pour rendre solubles au citrate les phosphates tribasiques naturels, C. H. Knoop, à Dresde. — (Br. allemand K. 14065. — 9 juin 1896. — 11 février 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé pour solubiliser au citrate les phosphates tribasiques comme les cendres d'os, les phosphorites et autres analogues, consistant à mélanger ces phosphates en poudre fine avec des vitriols comme le sulfate de fer ou de magnésie et à les chauffer à une température de 250 C. à laquelle ces vitriols ne dégagent pas encore d'acide sulfurique.

2° Remplacement des vitriols employés suivant le § 1 par les cendres de pyrites obtenues dans les fours à pyrite de la fabrication de l'acide sulfurique.

Description. — Les sulfates de fer ou de magnésie qui cristallissent avec 7 molécules d'eau sont pulvérisés et mélangés au phosphate à solubiliser également en poudre fine. On soumet le mélange à la calcination dans un four convenable. La réaction qui rend le phosphate soluble dans le citrate se produit vers 250°C. Elle exige qu'il y ait en présence 1 molécule de sulfate pour 2 molécules de phosphate tribasique. Dans le cas du sulfate de magnésie, on emploie :

Pour phosphate tribasique de chaux	310 parties
Sulfate de magnésie cristallisé	60 —

On peut également employer comme agent de solubilitation les cendres des fours à pyrites qui contiennent une certaine proportion de sulfate ferreux.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de préparation de papiers photographiques à la nucléo-albumine, Dr M. Jolles et Dr L. Lilienfeldt, à Vienne. — (Br. allemand J. 4899. — 30 septembre 1896. — 29 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de papiers photographiques au moyen des composés protéiques phosphorés, connus sous les dénominations de nucléo-albumine, nucléo-protéïdes.

Description. — On dissout le composé protéïque dans une solution d'alcali, de terre alcaline ou d'un sel en proportion convenable pour la consistance de la solution à obtenir. D'habitude on préparera une liqueur contenant 10 à 12 $^0/_0$ de protéïde dissous à l'aide de 3 à 6 $^0/_0$ d'alcali, de sel alcalin, etc. L'addition d'un peu d'alcool est souvent avantageuse. On peut éventuellement *tanner* l'albuminoïde employé au moyen de tannin, d'alun, de formaldéhyde ou autre composé analogue.

On opère d'ailleurs avec ces solutions comme avec les préparations d'albumine ordinaires et avec les papiers habituels.

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRÊT

Impression en noir d'aniline avec dessin en couleur H. Schweitzer et E. N. Dickerson à New-York. — (Br. anglais, 11087 du 5 juin 1895. — (Chem. Ztg.)

Sur une étoffe apprêtée avec les agents usuels de développement du noir d'aniline, on imprime un mélange d'une nitrosamine et d'un phénol, amidophénol, acide amidosulfonique etc.

Comme exemple, les auteurs obtiennent des motifs rouges sur fond de noir d'aniline, en imprimant avec un mélange de p. nitrophénylnitrosamine et de β-naphtol convenablement épaissi et additionné d'oxyde de zinc. On peut imprimer ce mélange après ou avant d'imprégner en sel d'aniline. On développe le noir comme d'ordinaire, puis lave et rince.

On opère de même avec les autres nitrosamines. Le β naphtol peut être remplacé par la résorcine, la m. phénylènediamine, l'acide naphtionique, les acides amidonaphtolsulfoniques, l'acide salicylique, résorcylique, etc.

Procédé pour donner aux fibres animales l'aspect et le toucher soyeux, J. G. Koethe, à Mulhausen (Thuringe). — (Br. allemand K. n° 14335. — 25 août 1896. — 25 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour donner aux textiles d'origine animale, l'éclat et la main de la soie, consistant à traiter ces fibres ou les tissus qui les contiennent par une solution aqueuse, froide de brome.

Description. — Suivant la qualité du textile (la sorte de laine) employée, on prépare un bain contenant de 5 à 7 1/2 $^0/_0$ du poids du textile en brome. On immerge dans ce bain à la température ordinaire ou à une température qui ne dépasse pas 30 à 35°C., pendant 1/2 heure environ. On rince à l'eau ordinaire et teint ensuite. On augmente encore l'éclat de la fibre en passant encore en bain de savon et en bain acide.

Production de dessins imprimés en couleur sur tissus de coton au moyen de la teinture d'azo-safranine, R. Michel, Vienne. — (Br. anglais 19444.)

Pour obtenir des dessins rouges sur un fond bleu, le tissu coton, après avoir été teint avec une matière colorante dérivée de la diazo-safranine, et d'une teinture de safranine, est imprimé à l'acétate d'étain, passé à la vapeur et lavé quand l'effet désiré est obtenu. Par exemple, la teinture produite par la diazo-safranine et par le β-naphtol dans une solution d'acide acétique (naphthindone) est teinte sur une étoffe de coton mordancée avec du tannin et de l'émétique. On épaissit avec 2 litres d'acétate d'étain (42°Tw), 200 grammes d'amidon et 150 grammes de dextrine blanche. L'étoffe est alors passée à la vapeur et lavée, lorsqu'apparait un dessin d'un rouge bleuâtre sur un fond bleu foncé. La teinte peut être modifié en imprimant avec cette solution des couleurs non réductibles, telles que la théoflavine T. ou l'éosine, etc. L'emploi d'un mordant n'est pas nécessaire dans tous les cas, puisqu'on possède des matières colorantes azo-safranines teignant sur coton non mordancé.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé de traitement de minerais contenant de l'étain, de l'antimoine et des métaux nobles, J. Apitz, à Potsdam. — (Br. allemand, A. 4819. — 4 juillet 1896. — 28 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement de minerais contenant de l'étain, de l'antimoine et des métaux nobles, consistant à réduire ces minerais à l'état de fonte brute dont on élimine l'étain par électrolyse dans un bain de sulfure de sodium. Le résidu est fondu avec du sulfure de sodium, extrait à l'eau et traité ultérieurement pour la séparation des métaux précieux.

Description. — La fonte brute résultant de la réduction du minerai est formée en plaques qu'on emploie comme anodes dans un appareil à électrolyse où elles baignent dans une solution de sulfure de sodium de densité 1.085. Les cathodes sont constituées par un métal ou un aggloméré conducteur quelconque. On emploie un courant d'environ 10 ampères par 900 centimètres carrés de surface d'anode. L'étain se dissout et se dépose à la cathode sous forme métallique.

Le résidu, généralement en schlamm, est fondu avec du sulfure de sodium et du charbon. L'antimoine s'élimine sous forme de sel de Schlippe soluble. De la solution, on peut déplacer l'antimoine par un acide ou, ce qui vaut mieux, par électrolyse, le liquide restant pouvant, après concentration, servir à de nouvelles attaques.

Le traitement de la fonte qui a résisté à l'attaque du sulfure alcalin n'offre maintenant aucune difficulté ; l'or et l'argent en sont isolés par les moyens connus.

Procédé de grillage pour les minerais de plomb sulfurés, Th. Huntington et Heberlein, à Pertusola (Italie). — (Br. allemand, H. 18400. — 27 février 1897. — 20 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de grillage de la galène, consistant à chauffer le minerai finement pulvérisé, mélangé à une terre alcaline, à de l'oxyde de fer ou de manganèse, à une température d'environ 700°C. (rouge clair), en présence de l'air ; puis à laisser la température tomber à 500° environ (rouge sombre). On entretient la réaction désulfurante qui se produit à ce moment en injectant de l'air à travers la masse sans qu'il soit nécessaire de chauffer extérieurement.

Description. — On mélange le minerai sulfuré avec une quantité d'oxyde alcalino-terreux, de chaux par exemple, correspondant à sa teneur en soufre. Si le minerai contient déjà de la chaux, on porte celle-ci en déduction de la proportion à ajouter. Dans un four à flamme on chauffe le mélange au rouge vif, environ 700°C., puis on abaisse la flamme et laisse la température tomber à 500° environ, au rouge sombre. La masse est alors passée dans un appareil analogue aux convertisseurs et l'on y injecte de l'air comprimé ou aspiré par une pompe. La chaleur dégagée suffit pour entretenir la température de réaction. Il y a cependant avantage à réchauffer l'air injecté dans l'appareil. La masse fond en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux et d'épaisses fumées sulfuriques que l'on condense ou utilise de telle façon qu'il échet. Il reste dans l'appareil un mélange d'oxyde de plomb, de gangue et de sulfate de calcium d'où l'on extrait le métal par un des procédés connus.

Procédé de préparation du chrome et du manganèse au four électrique, Dr W. Rathenau, à Bitterfeld. — (Br. allemand, R. 9981. — 20 décembre 1895. — 17 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du chrome et du manganèse au four électrique consistant à employer le carbure de calcium comme agent de réduction, en se servant, pour provoquer la réaction et obtenir la température nécessaire pour faire agir le carbure de calcium ou en déterminer la formation à partir de ses composants, du courant électrique.

Description. — On peut réduire l'oxyde de manganèse ou de chrome soit en le mélangeant intimement au carbure de calcium, et soumettant ce mélange à l'action du courant, soit en ajoutant à l'oxyde du charbon et de la chaux en proportions convenables pour donner naissance au carbure réducteur. Pour que le métal formé ne contienne pas de carbone, il est nécessaire, à la fin de l'opération, de traiter le métal par un petit excès de chaux ou de le refondre en présence de cette terre.

Procédé de traitement de minerais. Addition au brevet n° 91002 (demande S., n° 9275). Alf. Sinding-Larsen, à Christiania. — (Br. allemand, S. 9883. — 9 novembre 1896. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé de traitement des minerais suivant le brevet n° 91002, consistant à employer la charge des cornues à l'état de poudre fine, pour activer la réaction chlorurante, de telle sorte qu'il devienne inutile de chauffer extérieurement.

Perfectionnement à la préparation de l'acier, Ch. M. Hall, à Niagara Falls (États-Unis). — (Br. américain, n° 575110 du 12 janvier 1897 (Ch. Ztg.).

L'auteur ajoute au bain d'acier fondu obtenu par un des procédés usités un alliage à base d'aluminium contenant de 0,75 à 2,50 °/₀ de titane.

Perfectionnement à la séparation électrolytique des métaux nobles, Mac Arthur, Pollokshields. — (Br. anglais, n° 16634, du 5 septembre 1895 (Ch. Ztg.)

L'appareil d'électrolyse se compose d'une série de plaques parallèles disposées dans une auge, de manière que, les plaques touchant alternativement la paroi droite et la gauche du récipient, la liqueur à électrolyser soit obligée de circuler entre deux plaques d'un bout à l'autre de l'appareil.

Les plaques laissent entre elles un espace de quelques millimètres seulement. Elles sont formées

d'un noyau de fer, fonte ou acier recouvert de plomb, de graphite, d'un oxyde métallique conducteur, etc. Le procédé est applicable aux solutions des métaux précieux à l'état de cyanures ou de tout autre sel soluble.

Alliages d'aluminium, R. I. Roman, à Londres. — (Br. anglais, n° 17250. — 16 septembre 1895.)

On se propose de préparer des alliages carburés de l'aluminium ayant avec ce métal des rapports analogues à ceux de l'acier avec le fer. A cet effet, on ajoute à l'aluminium fondu une petite proportion d'un carbure métallique comme le carbure de calcium, par exemple. A l' « acier d'aluminium » ainsi obtenu, on peut allier encore pour modifier ses propriétés, et spécialement pour le durcir, des traces d'autres métaux comme le nickel, le tungstène, etc., que l'on emploie sous forme d'alliages riches avec l'aluminium.

Procédé d'extraction de plomb métallique et de blanc de plomb de la galène, A. Macdonald, à Londres. — (Br. américain, n° 575844. — 26 janvier 1897.)

Le procédé consiste à envoyer à la surface d'un bain de galène fondu, un courant d'air et de vapeur, éventuellement surchauffé. Il se produit du plomb métallique, de l'oxyde et un sulfate basique qui peut être employé comme la céruse dont il possède le pouvoir couvrant.

Procédé d'extraction et de séparation électrolytique du zinc, C. A. Burghardt, à Manchester, et G. Rigg, à Eccles (Lancashire). — (Br. anglais 19934, du 23 octobre 1895.)

Ce procédé est applicable notamment au traitement des minerais de zinc cuprifères que l'on grille à fond jusqu'à transformation totale en oxydes de zinc et de cuivre. Après bocardage au fin, on attaque le produit, dans un récipient muni d'agitateurs, par une solution concentrée de carbonate d'ammonium neutre, de sesquicarbonate ou bicarbonate ou par l'ammoniaque caustique.

Durant cette extraction, comme durant toutes les opérations suivantes, la liqueur est recouverte, pour éviter les pertes d'ammoniaque, par une couche d'huile minérale à point d'inflammation élevé et cependant bien mobile. L'ammoniaque dissout les oxydes de zinc, de cuivre, et un peu d'oxydes de fer. On décante la liqueur que l'on débarrasse des sels de fer par un moyen quelconque, par exemple en la traitant à 40°C. par une pâte d'oxyde de zinc que l'on maintient en suspension. La solution épurée est décantée à nouveau ; on en déplace le cuivre au moyen de lames de zinc métallique. Le dépôt de cuivre s'effectue en aggrégats compacts, durs et brillants, ne contenant point d'oxyde, la couche d'huile minérale empêchant le contact de l'air.

La liqueur est maintenant électrolysée dans une auge en bois, avec des électrodes positives en étain, plomb ou autre métal ou composition inattaquable, et des électrodes négatives formées de plaques de zinc. Le zinc déplacé se dépose sur ces dernières en couches dures, compactes, faciles à détacher de leur support. Après épuisement, le bain est prêt pour attaquer de nouveau le minerai.

Sauf le cas où l'on a employé comme électrolyte l'ammoniaque caustique, il se dégage au pôle positif de l'oxygène que l'on rassemble et utilise.

Procédé d'extraction des métaux précieux, W. A. Konemann, à Chicago. — (Br. américain, n° 578340 du 9 mars 1897 (Ztg.)

Pour extraire les métaux précieux, notamment l'or des sables ou minerais aurifères pulvérisés, on les humecte avec une solution de cyanure en quantité juste suffisante pour former une sorte de bouillie, un schlamm qu'on abandonne à lui-même pendant assez longtemps, en le pelletant de temps à autre. Finalement on malaxe la masse qui devient plus fluide et on sépare la liqueur par le filtre ; on lave, réunit les eaux de lavage à la dissolution principale et on déplace le métal précieux par les procédés habituels.

Nouvel alliage d'aluminium, R. I. Roman, à Londres. — (Br. anglais, n° 21186. — 8 novembre 1895 (Ch. Ztg.)

On allie à l'aluminium de petites quantités de nickel et de tungstène, soit en préparant d'abord un alliage des deux derniers métaux auxquels on ajoute de l'aluminium, soit en préparant un alliage tungstène-aluminium par réduction de l'acide tungstique au moyen de l'aluminium et ajoutant ensuite le reste de l'aluminium et du nickel.

Séparation du nickel d'avec le cuivre dans leurs minerais ou dans les mattes sulfurées, par Noek. V. Hybinette, à Brooklyn. — (Br. américain, 579111. — 16 mars 1897.)

Le sulfure mixte de nickel et de cuivre est fondu et traité par un mélange de sulfure de manganèse et de sulfure alcalin ou par des matériaux capables de produire ces composés dans l'opération même.

Le sulfure de cuivre se dissout, formant avec le sulfure alcalin et le sulfure de manganèse une scorie très fusible que l'on écume. Il reste un bain de sulfure de nickel presque pur.

Nouveaux alliages d'aluminium, W. Pearson, à Birmingham (Angleterre). — (Br. américain, 580711. — 13 avril 1897.)

La méthode de l'auteur consiste à décrasser le bain d'aluminium fondu au moyen de bichlorure de mercure comme fondant. Le métal est ensuite coulé au moyen d'une ouverture percée au fond du creuset que l'on détamponne dans le bain du métal à allier. On prépare ainsi des alliages d'aluminium avec le nickel, le cobalt ou autres métaux analogues à point de fusion élevé.

Procédé d'extraction des métaux précieux contenus dans les lessives de cyanure, J. C. Montgomerie, à Stair (Écosse). — (Br. américain, n° 580948 du 20 avril 1897 (Ch. Ztg.)

On s'est déjà servi de filtres à charbon pour extraire les métaux précieux dissous dans les lessives de cyanure ; l'auteur a trouvé que cette extraction s'effectuait beaucoup plus rapidement et plus complètement pour une même masse filtrante lorsqu'on opère à chaud. Les gaz cyanés qui se dégagent sont condensés et recueillis dans des lessives alcalines.

Le même charbon sert jusqu'à ce que son action sur les lessives soit épuisée. A ce moment, on le traite par les méthodes connues pour l'extraction des métaux précieux qu'il contient.

Perfectionnement dans le traitement des minerais de métaux précieux, H. L. SULMAN, à Londres. — (Privilèges russes, n° 32, du 19 juin 1896 et 97, du 30 juin 1896.)

Dans le traitement des minerais fragmentés ou pulvérisés, on rencontre un double inconvénient du fait de l'état d'extrême division d'une fraction importante de la matière. D'abord les liqueurs d'extraction, cyanures, ne peuvent se renouveler dans les schlamms fins formés ; puis, en raison de leur ténuité, des particules de métal précieux sont entraînées par l'eau de lavage sur laquelle elles surnagent.

L'auteur pense remédier à ces causes de perte en soumettant les boues de minerai à un procédé de coagulation au moyen de savons calcaires. On ajoute par tonne de minerai de 5 à 10 kilogrammes de savon dissous, puis, en remuant bien, de 1 à 1 kg. 500 de chaux vive, éteinte et délayée en lait. La masse prend un état grumeleux favorable à l'extraction par les cyanures, et la tension superficielle du liquide qui cause les pertes de particules métalliques par entraînement est modifiée de telle sorte qu'aucune trace de métal ne vient surnager.

L'eau employée pour le bocardage et le lavage doit être douce, l'action cherchée ne se produisant pas avec des eaux dures, même avec un grand excès de savon.

Procédé de fabrication de fonte malléable, ALESKSEJ et GEORG GORJAINOW, à Nikolajero. — (Privilège russe, n° 66, du 30 juin 1896.)

Les matériaux pour la production de la fonte malléable, fer brut, oxyde et fondant sont réchauffés et fondus séparément, puis amenés en contact dans un four à revêtement basique dont la sole est couverte d'un lit de charbon ou de coke. Les parois du four sont garnies de dolomite sans addition de goudron. La dolomite doit être un peu argileuse afin de se fritter à la chaleur : si la dolomite dont on dispose ne contient pas d'alumine, on y ajoute une petite proportion d'argile pour avoir en présence les matériaux nécessaires pour la production d'un aluminate de calcium et magnésium.

Lorsque le mélange en fusion arrive au contact du charbon, celui-ci traverse la masse métallique et la réduit avec un foisonnement caractéristique. Le fer brut peut être amené directement dans l'appareil convertisseur (Martin), au sortir du haut fourneau.

On ajoute un peu de spath fluor pour rendre la scorie plus fusible.

Procédé de traitement de minerais complexes, W. BLACKMORE, à Swansea. — (Br. anglais, n° 549, du 8 janvier 1896.)

Les minerais complexes contenant or, argent, platine, arsenic, antimoine sont soumis, pour extraction préalable de ces derniers, à un traitement par un alcali et du soufre. On fond le minerai finement pulvérisé avec de la soude caustique, carbonatée ou sulfurée ou avec du sulfate mélangé de charbon et du soufre. La fonte est reprise par l'eau ; la liqueur séparée donne par addition d'acide un précipité de soufre et de sulfures d'antimoine et d'arsenic. Le résidu du traitement est soumis à l'amalgamation ou extrait par le cyanure.

ÉLECTROTECHNIQUE

Procédé de préparation électrolytique des hypochlorites facilement décomposables, H. LINDEBERG, à Katrineholm. — (Br. suédois, n° 7353, du 15 janvier 1896.)

Dans le blanchiment des étoffes, pâtes à papier ou autres matériaux analogues, on emploie fréquemment des solutions très étendues d'hypochlorites. Pour préparer celles-ci avec un maximum de rendement électrolytique, on envoie la solution à électrolyser, par exemple une liqueur étendue de sel marin, dans une cellule à électrolyse en y faisant circuler cette liqueur très rapidement ; elle arrive par le fond de l'appareil en courant continu et s'écoule à la partie supérieure.

Perfectionnement à la séparation électrolytique des métaux, O. S. COWPER-COLES, à Westminster. — (Br. anglais 20073, du 24 octobre 1895.)

En employant comme cathode de l'aluminium ou des alliages d'aluminium à 50 % au moins de ce dernier métal, on obtient des dépôts électrolytiques de métaux divers (or, argent, zinc, fer), qui se séparent très facilement par friction ou par un léger laminage de leur support métallique.

Bain pour le déplacement électrolytique du cuivre, J. E. LEDERHOLM et C. ERICSSON, Stockolm. — (Br. suédois 7544. — 12 mai 1896.)

On déplace le cuivre métallique par électrolyse de solutions relativement très acides et chargées d'acide sulfurique et de bisulfate alcalin.

Ces liqueurs sont beaucoup plus conductrices que celles dont on use habituellement et offrent un sérieux avantage d'économie lorsqu'on est conduit à renouveler le bain par suite de l'accumulation des impuretés, arsenic, antimoine, bismuth, fer. La composition de l'électrolyte varie suivant la densité du courant appliqué et le degré de pureté du cuivre brut que l'on raffine. On aura, par exemple, pour un litre de liqueur :

a)	Sulfate de cuivre.	200 gr.
	Sulfate acide de sodium.	200 gr.
ou *b)*	Sulfate de cuivre.	200 gr.
	Sulfate acide de sodium.	125 gr.
	Acide sulfurique libre.	50 gr.

Procédé d'épuration du chlore obtenu par électrolyse, D. et H. CAPPELEN, à Skien. — (Br. norvégien, n° 5136, du 12 juillet 1896.)

Le chlore obtenu par l'électrolyse des chlorures alcalins est souvent chargé de gaz carbonique (?), on le purifie en le faisant passer dans un lait de chaux qui fixe CO^2 presque en totalité et ne retient que des traces de chlore.

Nouvelle pile sèche, AXEL F. PETERS, à Valby, près Copenhague. — (Br. danois, n° 991, du 15 avril 1896.)

Un vase extérieur en verre contient un cylindre de zinc ouvert suivant une génératrice. Ce cylindre

est noyé dans un électrolyte en pâte épaisse que l'on prépare en faisant absorber une solution saturée d'hyposulfite (?) de sodium par du kaolin, de la terre de pipe ou toute autre variété d'argile analogue. Au centre de cette masse est disposé un vase cylindrique, poreux, contenant une composition dépolarisante formée de trois parties de bichromate de potassium et une partie d'acide nitrique. Le mélange du bichromate en poudre fine et de l'acide est chauffé jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur rouge foncée puis, avant qu'il se concrète par refroidissement, on y plonge une tige de charbon de cornue.

Tout l'élément est clos par un couvercle en ponce ou autre substance appropriée, enduite de cire ou de paraffine et de résine. Il est percé de petits trous pour le passage des produits gazeux de l'action chimique.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de nitrite alcalin par réduction du nitrate au moyen du fer, Balzer et Cie, à Grunau, près Berlin. — (Br. allemand. B. 20649. — 13 avril 1897. — 24 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nitrite de sodium, consistant à traiter par le fer très divisé un mélange fondu de nitrate de sodium et de soude caustique.

Description. — Dans une marmite en fonte à parois épaisses on charge :

Nitrate de sodium.	500 kil.
Soude caustique anglaise	300 kil.

et, dans la masse fondue et maintenue en continuelle agitation, on projette par fractions :

Fonte de fer pulvérisée	225 kil.

On maintient en réaction pendant cinq à six heures. La masse d'abord grise devient peu à peu brun chocolat ; on l'extrait à l'eau, sépare par le filtre l'oxyde de fer et isole le nitrite de sodium formé par cristallisation. Les liqueurs mères sont concentrées et retournent dans les charges suivantes.

Procédé pour enrichir en oxyde de thorium les sables de monazite pauvres, Dr W. Buddens, à Berlin. — (Br. allemand, B. n° 19938. — 23 novembre 1896. — 20 mai 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé d'enrichissement des monazites pauvres en oxyde de thorium, consistant à fondre celles-ci avec des alcalis caustiques, reprendre le produit de la fusion par l'eau et séparer par lévigation les oxydes rares plus légers d'avec le sable titané et le zircon. Les terres de la cérite sont ensuite attaquées par les acides suivant les méthodes connues.

2° Procédé pour régénérer les lessives de phosphates alcalins obtenues dans le traitement indiqué au § 1, consistant à traiter ces lessives par de la chaux, de la baryte, de la strontiane, de la magnésie ou tel autre oxyde approprié, pour en déplacer l'acide phosphorique à l'état de phosphate insoluble et récupérer une lessive caustique propre à l'attaque de nouvelles quantités de monazite.

Procédé de préparation de cyanures. Addition au brevet n° 91814 (M. n° 11896). Dr H. Meuner, à Charlottenburg, près Berlin. — (Br. allemand, M. n° 12332. — 28 novembre 1895. — 17 mai 1897.)

Objet du brevet. — Dans la préparation des cyanures d'après le brevet n° 91814, dispositif permettant de fixer à la cathode même le cyanogène formé et d'obtenir également à l'anode un produit utilisable comme le chlore, par exemple.

Description. — Au lieu de diriger au dehors de l'appareil les produits cyanogénés qui prennent naissance par électrolyse, on les fixe dans l'appareil même au moyen d'un radical métallique ou de métal libre ; ainsi l'on pourra employer du chlorure de sodium qui donnera lieu à la production de sodium métallique au contact du pôle négatif ; le cyanogène formé au pôle positif, dans une cellule séparée, pourra, au moyen d'un dispositif d'appareil convenable, réagir avec le métal déplacé pour former directement du cyanure.

Procédé de préparation d'acide cyanhydrique, A. K. Huntington, Londres. — (Br. anglais, 14833, du 5 août 1895 (Chem. Ztg.)

On mélange dans un récipient spacieux volumes égaux d'acétylène et de bioxyde d'azote. Le mélange gazeux est aspiré dans un cylindre à parois résistantes où il est enflammé. Les produits de la combustion passent dans une solution alcaline, soude ou potasse caustique qui fixe à l'état de cyanure l'acide cyanhydrique formé. L'hydrogène et l'oxyde de carbone qui échappent aux lessives absorbantes sont recueillis et employés comme gaz de chauffage.

Procédé de préparation de chromates et bichromates alcalins, C. H. Clamer, à Philadelphie. — (Br. américain, n° 574391, du 5 janvier 1897.)

Le minerai chromé finement pulvérisé est incorporé à un nitrate alcalin fondu ; après refroidissement on pulvérise la masse et l'introduit par portions dans un mélange fondu de nitrate et d'alcali caustique : le tout est brassé et chauffé jusqu'à complète oxydation du minerai. Le chromate formé est isolé par les moyens connus.

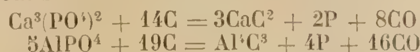
Procédé de préparation de carbonate basique de plomb — blanc de plomb ou céruse, O. Hamilton, à Northfleet (Angleterre). — (Br. américain, 576670, du 9 février 1897.)

On dissout de la litharge ou du minium dans une solution d'acétate neutre de plomb et d'acétate d'ammonium en proportions telles qu'il résulte de cette opération un mélange de sels tribasiques : acétate tribasique de plomb ou de plomb et d'ammonium. Cette liqueur est soumise à l'action du gaz carbonique qui en déplace du carbonate basique et régénère une solution d'acétate d'ammonium propre à de nouvelles opérations.

Procédé de préparation du phosphore au moyen des phosphates naturels, des os, scories Thomas et autres matériaux analogues, H. Hilbert, à Biebrich et A. Frank, à Charlottenburg.

Le phosphate en poudre fine est mélangé avec une proportion de charbon suffisante pour fixer l'oxygène à l'état d'oxyde de carbone et transformer le calcium en carbure. On opère dans un four chauffé à

très haute température, de préférence au four électrique. La réaction applicable aux phosphates de calcium, d'aluminium (de fer), peut s'écrire :



$$Ca^3(PO^4)^2 + 14C = 3CaC^2 + 2P + 8CO$$
$$5AlPO^4 + 19C = Al^4C^3 + 4P + 16CO$$

Le phosphore se dégage en vapeurs ; il est condensé pour être transformé en acide phosphorique.

Procédé de préparation de l'acide carbonique comme produit accessoire de la fabrication du carbure de calcium, H. S. ELWORTHY, à Bombay, et P. D. HENDERSON, à Londres.— (Br. anglais, n° 19445. — 16 octobre 1895.)

Dans la préparation au four électrique du carbure de calcium ou des carbures analogues, il se dégage de l'oxyde de carbone. D'après le présent brevet on recueille ce gaz et le fait passer sur une couche d'un oxyde métallique chauffé qui le transforme en gaz carbonique. L'oxyde métallique est régénéré par le passage d'un courant d'air à travers la couche de métal réduit.

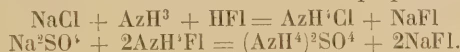
Procédé de préparation d'acide nitrique avec production concomitante de soude, R. MAIN, à Stevenston et W. DONALD, à Saltcoats Ayrshire. — (Br. anglais, 23819, du 12 décembre 1895.)

On chauffe dans un fourneau à moufle un mélange de nitrate alcalin avec de l'oxyde de manganèse (nickel ou cobalt). Les vapeurs nitreuses qui se dégagent sont dirigées dans une tour où elles rencontrent de l'acide nitrique dilué et un excès d'air et où elles se transforment en acide nitrique.

Le résidu est repris par l'eau et sous l'influence de la vapeur et d'un courant d'air, il régénère de l'oxyde prêt à servir à de nouvelles opérations, tandis que la liqueur alcaline produite est, après clarification, évaporée à consistance de lessive ou à sec.

Procédé de préparation de fluorures métalliques, W. MILLS, à Londres. — (Br anglais, n° 20377, du 29 octobre 1895 (Ch. Ztg.)

Le procédé consiste à faire agir le fluorure d'ammonium ou l'acide fluorhydrique en présence d'ammoniaque sur le sulfate ou le chlorure de la base dont on veut préparer le fluorure. On a, par exemple :



$$NaCl + AzH^3 + HFl = AzH^4Cl + NaFl$$
$$Na^2SO^4 + 2AzH^4Fl = (AzH^4)^2SO^4 + 2NaFl.$$

Le fluorure d'ammonium employé s'obtient en chauffant à 350°C environ, dans une cornue à sublimer, un mélange intime de sulfate d'ammonium et de spath fluor en poudre fine.

Ce procédé est applicable à la préparation des fluorures de sodium, potassium, baryum, strontium, aluminium, chrome, manganèse, cuivre, magnésium et zinc.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé d'amélioration du ciment de scories, JOERGENSEN, à Copenhague. — (Br. suédois, 7483, du 14 septembre 1896.)

On gâche avec de l'eau du ciment de scories ordinaires, et, lorsqu'il est partiellement durci, on le recuit. Ce produit est moulu et mélangé jusqu'à la proportion de 80 °/₀ environ à du ciment de scories non traité. Il en résulte un produit qui fait prise d'autant plus rapide qu'il contient une plus forte proportion de ciment recuit. On a trouvé par exemple avec :

Proportion de ciment recuit	Durée de la prise	Résistance à la rupture par centimètre carré
10 °/₀	11 heures	11 kgr., 8
20 »	3 »	14 » 5
30 »	1 »	15 » 6

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Préparation du bois pour la fabrication de la cellulose, KARL SWENSEN, à Gjoevik (Norvège). — (Br. norvégien, 5329. — 13 novembre 1896 (Ch. Ztg.)

Avant d'être soumis à la cuisson par un procédé quelconque, le bois râpé est extrait au sulfure de carbone. Il devient ainsi plus poreux, plus homogène et, en raison des résines éliminées, se prête plus facilement à la cuisson. Au lieu de sulfure de carbone, on peut employer un solvant organique, volatil, neutre, comme les éthers de pétrole, la benzine, etc.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de séparation des sucres sous forme de saccharates de plomb par filtration, Dr G. KASSNER, à Munster, en Westphalie. — (Br. allemand, K 13077. — 17 juillet 1895. — 17 mai 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé pour séparer les sucres sous forme de saccharates, consistant à filtrer les sirops de glucose ou de sucre de canne à travers des couches humides d'oxyde ou d'hydrate d'oxyde de plomb ou de masses contenant ces composés à l'état naissant comme par exemple les plombites des alcalis ou terres alcalines, le sous-oxyde de plomb, le plombate de calcium ou autres analogues, isolés ou mélangés entre eux ou avec d'autres substances. On peut, pour hâter l'absorption du sucre, maintenir les couches filtrantes en mouvement.

2° Application du procédé du § 1 à des jus sucrés dont on a séparé, par un traitement préalable à la chaux, les corps non sucrés précipitables par cette terre alcaline.

Procédé de lavage des saccharates de plomb au moyen de liqueurs alcalines, Dr G. Kassner, à Munster, en Westphalie. — (Br. allemand, K. 14496. — 23 octobre 1896. — 13 mai 1897.)

Objets du brevet. — 1° Addition d'un alcali ou d'une terre alcaline caustique à l'eau ou au jus faible avec lequel on lave le saccharate de plomb séparé des mélasses, jus sucrés impurs, sucs végétaux, etc.

2° Procédé d'exécution de ce lavage par la méthode osmotique ou la dialyse, consistant à traiter la bouillie de saccharate de plomb par une lessive alcaline faible, séparée de cette bouillie par une membrane poreuse ou bien à baigner le saccharate formé en fragments assez gros dans la liqueur de lavage.

Description. — Le saccharate en bouillie est étendu avec une quantité d'eau suffisante pour pouvoir facilement couler à travers des récipients dont les parois sont formées en totalité ou partie par des membranes poreuses, par du papier parchemin, par exemple, la liqueur de lavage alcaline circulant à l'opposé de ces cloisons.

On peut aussi employer le saccharate en fragments plus ou moins gros qu'on dispose dans un diffuseur et qu'on baigne directement avec la liqueur de lavage. Dans les deux cas, on procède par application méthodique du principe du contre-courant.

Procédé de préparation de glucose ou de sirop de glucose au moyen de substances amylacées ou de cellulose, G. H. Boelling, à Christiania. — (Brevet norvégien, n° 5351. — 28 novembre 1895.)

Le procédé consiste essentiellement à éliminer le glucose formé au fur et à mesure de la saccharification, afin d'empêcher toute action ultérieure de l'acide et de la chaleur sur le glucose produit. On obtient ainsi un produit plus pur et qui cristallise aisément.

Purification de jus sucrés, mélasses, sirops, etc., C. F. Kastengreen, à Stockholm. — (Br. suédois, n° 7620. — 22 janvier 1896.)

Le noir animal agit plus activement sur les jus sucrés lorsqu'on le met en contact avec ceux-ci à une température d'environ 50°C, et sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Épuration de l'amidon de pommes de terre, C. Hellfrisch, à Kyritz. — (Br. anglais, n° 24456. — 20 décembre 1895.)

Pour enlever l'odeur désagréable de l'amidon de pommes de terre, qui se retrouve dans ses dérivés, dextrine ou sirop de glucose, on traite la pulpe ou l'amidon en bouillie par le chlore gazeux, l'eau de chlore ou une solution de chlorure de chaux, à une température de 50° environ.

ALCOOL. — ÉTHERS. — VINAIGRES

Procédé d'épuration des alcools bruts pour obtenir des bons-gouts par une seule rectification, X. Radziszewski, à Varsovie. — Privilège russe, n° 95, du 30 juin 1896.)

On traite l'esprit brut à 80-95 °/₀ par une lessive préparée en dissolvant 500 à 600 grammes de soude caustique dans 1 litre d'eau. Cette quantité suffit pour 60 à 100 hectolitres d'alcool, suivant la provenance (pommes de terre, maïs, céréales ou betteraves). Dès que le papier de tournesol, plongé dans le liquide après soigneuse agitation, indique une réaction alcaline, on cesse d'ajouter de la lessive caustique. On laisse en repos pendant quatre à six heures ; si la réaction alcaline ne persistait pas, après ce temps, on ajouterait une nouvelle quantité de lessive. Les aldéhydes sont détruites par ce réactif et les éthers saponifiés.

On étend avec de l'eau distillée à 50° G. L., et passe au filtre d'amiante. Un semblable filtre retient l'alcool amylique aussi bien qu'un filtre à noir, sans provoquer, comme celui-ci, la formation de nouvelles doses d'aldéhyde par une oxydation inévitable.

On peut d'ailleurs régénérer indéfiniment le filtre à l'amiante par lavage à l'acide chlorhydrique dilué et calcination.

L'alcool de pommes de terre ainsi traité peut être directement rectifié au Savalle ; pour les alcools d'autre provenance, il convient de neutraliser au préalable l'excès d'alcali par un acide minéral, sulfurique ou chlorhydrique dilué ; il va sans dire que cette neutralisation doit être faite avec les plus grands soins et aussi exactement que possible.

Pour éviter la formation d'aldéhyde durant la rectification, on dirige les vapeurs sortant du dephlegmateur à travers un récipient garni d'amiante imbibée d'alcali caustique, et un second récipient garni d'amiante imprégnée d'acide sulfurique. Lorsqu'on opère sur l'alcool de pommes de terre, ce dernier appareil n'est pas indispensable.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Conservation du lait, W. C. Kaufmann, à Londres, et H. W. Butler, à Sydenham (Kent). — (Br. anglais, n° 15852, du 23 août 1895.)

On commence par stériliser le lait soit en le chauffant à 70° et le refroidissant subitement à 10°C, soit en y ajoutant un agent de conservation convenable comme l'acide borique, par exemple. On soumet ensuite le lait à une forte compression, en le forçant dans des récipients clos, sous pression d'air ou de gaz carbonique.

Procédé de conservation du jus de raisin, Carl Graeger, à Hochheim sur le Rhin. — (Br. allemand, G. 10679. — 2 juillet 1896. — 28 mai 1897.)

Objet du brevet. — Application du procédé de conservation par l'acide carbonique au jus de raisin non cuit, clarifié par filtration.

Description. — Le jus de raisin filtré est soumis pendant une demi-heure à l'action du gaz carbonique, comprimé à 5 atmosphères au moins, dans un appareil où le contact intime est obtenu par une

forte agitation. Les cellules de levure sont tuées ou deviennent inertes par ce traitement. On embouteille le jus au sortir de l'appareil avec les précautions usitées pour les vins mousseux.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Procédé de préparation de savons hygiéniques, M. Zadig, à Malmoë (Suède). — (Br. suédois, nº 7398, du 8 juillet 1895 (Ch. Ztg.)

La préparation de ces savons hygiéniques consiste dans l'addition à un savon neutre, de 3 à 10 % de crême de lait et d'une égale proportion de lanoline. On émulsionne au préalable la lanoline dans la crème et l'on opère le mélange avec le savon dans un masticateur à palettes ou entre des cylindres lamineurs.

Extraction de la matière colorante de l'huile de coton brute. E. S. Wilson, à Strood (Kent), et E. Stewart, Londres. — (Br. anglais, nº 24418. — 20 décembre 1895.)

En agitant l'huile de coton brute avec une lessive alcaline caustique ou carbonatée en proportion convenable, on en extrait la matière colorante. La liqueur brune obtenue est additionnée de chlorure de calcium ou de magnésium et portée à l'ébullition jusqu'à séparation des impuretés. On filtre et déplace la matière colorante par un acide minéral étendu. On l'emploie sous forme de pâte pour la teinture ou l'impression.

Procédé de préparation d'un savon de résine contenant de la résine non saponifiée, Fritz Arledter, à Perlen, près Lucerne (Suisse). — (Br. allemand, A. 5011. — 3 décembre 1896. — 31 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un savon de résine contenant de la résine non saponifiée, spécialement destiné à l'encollage du papier, consistant à cuire sous pression de la résine avec une proportion d'alcali insuffisante pour la saponification totale

Description. — Pour cette préparation, il faut disposer d'un appareil permettant de chauffer sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, à des températures allant de 100 à 200°C, les constituants du savon à excès de résine (résine et lessive alcaline) maintenus en continuelle agitation. Ceci peut s'obtenir avec un autoclave à agitateur ou avec un appareil rotatif du genre de ceux employés dans la papeterie, mais de dimensions plus restreintes. Les proportions de réactifs employés, résine, eau, soude caustique ou carbonatée peuvent varier beaucoup ; il suffit que la dose d'alcali soit inférieure à celle qui serait nécessaire pour saponifier la totalité de la résine.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS

Procédé de préparation d'un corps liant pour couleurs à l'eau, A. Sartorius, à New-York. — (Br. américain, nº 574220, du 29 décembre 1896 (Ch. Ztg.)

La pâte dans laquelle on incorpore les pigments pour couleurs à l'aquarelle se compose de savon de résine, de gélose ou autre sorte de gélatine végétale et d'acide salicylique. Éventuellement, on y ajoute de la glycérine et un peu d'essence de mirbane.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Procédé de raffinage et d'épuration des hydrocarbures, M. Schiller, à New-York. — (Br. américain, nº 580652. — 13 avril 1897 (Ch. Ztg.)

Les hydrocarbures contenant des composés soufrés sont traités par un hydrate alcalin et de la poudre de zinc ; l'hydrogène naissant s'unit au soufre des composés soufrés. On soumet ensuite l'hydrocarbure à la distillation.

Perfectionnement aux charbons pour lampes à arc, J. Roubal, à Prague. — (Br. anglais, nº 21381. — 11 novembre 1895.)

Pour empêcher ou retarder l'oxydation à la surface des crayons pour arcs électriques, on les recouvre d'un enduit à base de silicate alcalin mélangé de graphite ou de charbon de cornue. Lorsqu'on ne fait usage que de courants de faible intensité, il suffit d'enduire les charbons d'acide phosphorique ou borique, d'un phosphate ou d'un borate.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Perfectionnement à la fabrication des explosifs à base de nitrocellulose. Addition au brevet 56946. — W. Guttler, à Reichenstein (Silésie). — (Br. allemand, G. 11310. — 8 mars 1897. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé du brevet 56946, consistant à ajouter de la résine aux constituants indiqués au dit brevet.

Description. — Durant la gélatinisation de la nitrocellulose par l'hydrocarbure nitré, on ajoute à la masse fluide ou plastique de 1/2 à 10 % de résine, par exemple de colophane ordinaire bien pulvérisée au préalable.

Explosifs à base de perchlorate d'ammonium et de composés combustibles, O. F. Carlson, à Stockholm. — (Br. allemand, C. 6365. — 22 septembre 1896. — 24 juin 1897.)

Objet du brevet. — Voir le titre.

Description. — Les nouveaux explosifs sont constitués par des mélanges de perchlorate d'ammonium ou de potassium et de corps combustibles, charbon, soufre, amidon, cellulose ou composés nitrés. Les perchlorates sont beaucoup plus stables que les chlorates et l'explosion spontanée est bien moins à craindre, par exemple au contact d'une petite quantité d'acide.

Voici, comme exemple, quelques formules :

I.	Perchlorate d'ammonium.	47 parties
	Charbon de bois pulvérisé	6 »
II.	Perchlorate d'ammonium.	564 »
	Sucre de canne	171 »
III.	Perchlorate d'ammonium.	470 »
	Dinitrobenzène	108 »

Procédé de préparation de poudres de mines et de poudres de guerre stables, St-J. Romocki, à Berlin. — (Br. allemand, R. 10487. — 11 août 1896. — 24 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de poudres de guerre et d'explosifs stables, consistant à dissoudre et précipiter simultanément des hydrocarbures nitrés et des hydrates de carbone nitrés.

Description. — On dissout par exemple dans l'éther acétique 75 parties de nitrocellulose et 25 parties de dinitrobenzène. Lorsque la solution est complète et bien homogène, on ajoute de l'eau. Le précipité qui se forme est lavé jusqu'à ce qu'il ait perdu toute odeur d'éther, séché et comprimé ou laminé à chaud. On obtient ainsi une masse dure, amorphe, très homogène.

Quant au solvant, il peut être récupéré presque en entier par distillation.

Explosifs pour armes de guerre et autres usages, Treodorovic, à Vienne. — (Br. anglais, nº 949, du 14 janvier 1896.)

Du coton nitrique ou une nitrocellulose quelconque est réduit en menue fibre et mélangé à un nitrate ou un mélange de nitrates, avec ou sans addition de charbon ou d'un composé carboné. On malaxe le mélange avec de l'acétate d'amyle, éventuellement coupé d'acétone, on réduit en pâte homogène et l'on forme en plaques, baguettes, grains, etc.

L'agent de gélatinisation est enlevé par macération dans l'alcool méthylique ou éthylique et l'explosif est ensuite séché à basse température dans le vide.

Procédé de préparation de tétranitrocellulose, Émil Bronnert, à Mulhouse. — (Br. américain, nº 573132, du 15 décembre 1896.)

Perfectionnement dans la préparation de la tétranitrocellulose, consistant à ajouter à la solution du coton-collodion une certaine proportion de chlorure de calcium ou sel analogue. Cette addition rend la tétranitrocellulose soluble dans l'alcool seul — qui, sans cela ne la dissout pas. Une semblable solution n'offre pas les risques d'inflammation des solutions ordinaires de collodion.

Explosifs brûlant sans fumée, H. Maxim, à Middlesex. — (Br. anglais, nº 16311, du 30 août 1895.)

L'auteur mélange et gélatinise par les procédés habituels de la trinitrocellulose et une cellulose spéciale soluble dans la nitroglycérine, avec des proportions variables de ce dernier explosif. La masse est laminée et formée en tubes, fils, grains, etc., à température assez élevée.

Nouvel explosif utilisable comme poudre de guerre ou de mine, E. Dickson, à Manitoba (Canada). — (Br. anglais, nº 19667. — 19 octobre 1895.)

Cet explosif appartient à la classe des mélanges empiriques ; il contient ;

Nitrate de baryum	40 parties	Farine de froment	6,33 parties
Acide picrique	32 —	Chlorate de potasse	6.33 —
Ammoniaque liquide	8 —	Ferrocyanure de potassium.	6.33 —
Noir de fumée.	1 —		

Après avoir granulé le mélange, on le passe, pour l'imperméabiliser et le rendre moins sensible à l'humidité, dans un bain de pétrole raffiné par des traitements successifs à l'acide nitrique, sulfurique et à l'ammoniaque.

Explosifs de sûreté pour mines grisouteuses, W. Greaves et E. M. Hann, à Aberaman, près Aberdare (Clamorgan). — (Br. anglais, nº 24847. du 27 décembre 1895.)

Par l'addition d'oxalate d'ammoniaque ou d'un autre oxalate approprié, on réduit beaucoup la flamme et la chaleur dégagées par l'explosion des explosifs à base de nitroglycérine.

Nouvel explosif analogue à la poudre noire, B. C. Pettingell, à Victoria (Colombie anglaise). — (Br. anglais, nº 16790, du 7 septembre 1895.)

La composition suivante est indiquée dans ce brevet :

Charbon ou poussier de coke	20	Soufre	15
Salpêtre	63	Sciure de bois	2

On dissout le salpêtre dans de l'eau, ajoute le charbon pulvérisé et évapore à siccité. On broie la masse en y ajoutant le soufre et finalement la sciure de bois qui doit être extrêmement fine.

Nouvelle composition explosive, G. G. André, à Glenlean (Argyleshire), et C. H. Curtis, à Londres. — (Br. anglais, nº 23443. — 7 décembre 1895.)

On mélange avec les précautions usitées :

Farine de bois	12 parties
Nitrate d'ammoniaque.	85 »
Nitrate de potasse.	3 »

Ces proportions peuvent être variées suivant l'effet plus ou moins brisant qu'on recherche.

Nouveaux explosifs de sûreté pour les mines, W. J. Orsman, à Gathurst (Lancashire). — (Br. anglais, nº 22698. — 27 novembre 1895.)

Les constituants des nouveaux explosifs sont : un hydrocarbure polychloré, un nitrate alcalin (ou nitrate ammoniacal) et un nitrodérivé aromatique solide, en poudre très fine. On mélange les composants, en proportions variables, suivant les qualités visées, à basse température.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

BOISSONS

Procédé de brassage de la bière, par Zimmer, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 258378. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé pour le travail séparé des produits du malt, farine et son et pour l'obtention de brassins riches et pauvres en diastase. Ce procédé est caractérisé par ce fait que la farine est brassée avec l'extrait du son saccharifié, cuit et purifié, et que les marcs de ce brassin et le son brassé sont réunis en un seul brassin dont les substances aromatiques obtenues sont mélangées avec celles qui ont été préparées auparavant.

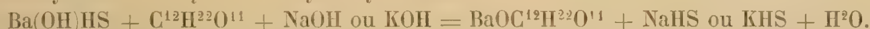
SUCRE

Perfectionnement au procédé d'extraction du sucre de la mélasse à l'aide de l'oxysulfure de baryum hydraté en régénérant de nouveau ce dernier des produits secondaires qui se forment pendant l'opération, par Langen, rep. par Brandon. — (Br. 258271. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du sucre de la mélasse par l'oxysulfure de baryum hydraté ou par un mélange de ce sel avec un hydroxyde alcalin, consistant à décomposer la vinasse séparée du sucrate de baryum par un sulfate alcalin et à la traiter par CO^2 après avoir enlevé le sulfate de baryum que l'on réduit ensuite par le charbon de manière à régénérer le sulfure que l'on traite par l'eau pour obtenir l'oxysulfure hydraté destiné à être employé de nouveau à la précipitation du sucre dans la mélasse.

Perfectionnement apporté au procédé d'extraction du sucre de la mélasse à l'aide de l'oxysulfure de baryum hydraté en régénérant de nouveau ce dernier des produits secondaires formés pendant l'opération, par Langen, rep. par Brandon. — (Br. 258414. — 28 juillet 1896. — 16 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter le sucre par un mélange de quantités équivalentes d'oxysulfure hydraté de baryum et d'hydroxyde alcalin ou



$$Ba(OH)HS + C^{12}H^{22}O^{11} + NaOH \text{ ou } KOH = BaOC^{12}H^{22}O^{11} + NaHS \text{ ou } KHS + H^2O.$$

On peut opérer la réaction en deux phases ou en une phase. Décomposer la mélasse par le mélange d'oxysulfure et de potasse, soit à l'état solide soit en solution de titre quelconque, à une température de 60° à 100°C. La quantité de réactif employé dépend du titre de la solution de sucre.

Description. — Pour 342 parties de sucre on emploie à peu près 187 parties d'oxysulfure et 56 parties de potasse caustique ou 40 parties de soude caustique. On sépare l'oxysulfure des vinasses, on le décompose par l'acide sulfureux ou l'acide sulfurique, on peut également employer l'acide carbonique, mais il faut aussi transformer le carbonate en sulfite. Les vinasses sont traitées par l'acide carbonique pour enlever l'hydrogène sulfuré que l'on transforme en acide sulfureux que l'on utilise. Le sulfite de baryum formé est à son tour changé en sulfate. On peut aussi, lorsqu'on dispose de peu d'acide carbonique, chasser seulement une partie de l'hydrogène sulfuré. On fait arriver l'acide carbonique à froid de manière à transformer les carbonates alcalins en bicarbonates, on chauffe ensuite pour décomposer le bicarbonate et par suite le sulfure.

Procédé d'extraction du sucre de la mélasse, par Rohrbach, rep. par Chassevent. — (Br. 259119. — 24 août 1896. — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter le sucre sous forme de combinaison calcique difficilement soluble par addition de 30 parties de chaux pour 30 parties de sucre, la chaux étant introduite sous forme de poudre ou de poussière en pluie fine, au moyen d'un tamis ou crible dans la solution sucrée que l'on agite vivement.

Nouveau procédé de fabrication du sucre, par Manoury, rep. par Dumas (Br. 260081. — 29 décembre 1896. — 16 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° Dans l'introduction dans le jus de la betterave avant sa carbonatation d'une proportion déterminée de sirop d'égout provenant du turbinage de la masse cuite et préalablement alcalinisée par 5 % en moyenne de baryte. On ajoutera 2 à 4 litres d'égouts riches par hectolitre de jus de diffusion; 2° Dans la rentrée dans l'appareil à cuire, après obtention des cristaux de sucre de la grosseur voulue, d'une quantité d'égout pauvre dépendant du degré d'appauvrissement des eaux-mères que l'on veut obtenir, et de préférence suffisante pour que cette pureté se rapproche de 60, soit de la mélasse ; le surplus d'égout pauvre restant après l'opération est vendu comme mélasse ou recuit et soumis à une nouvelle cristallisation suivant le degré de pureté qu'il présente.

Procédé d'épuration des jus sucrés de betterave ou de canne dit défécation à froid, par Ragot, rep. par Fayollet. — (Br. 262180. — 14 septembre 1896. — 20 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° Dans l'addition au jus brut, à la sortie des appareils d'extraction, quels qu'ils soient et à la température qu'il possède à ce moment, d'une quantité suffisante de chaux pour produire la défécation ; 2° Dans l'introduction dans le jus chaulé d'une proportion de silice pulvérisée (Kieselgühr) ou autre matière analogue variant de 25 à 30 grammes par litre pour faciliter la filtration à froid ; 3° Dans la séparation du dépôt au filtre-presse et épuration par les procédés ordinaires et régénération de la chaux et de la silice au moyen de la calcination.

Description. — Employer un lait de chaux en quantité suffisante pour qu'un excès ne produise plus de précipité, soit pour un jus de 105.2 à 105.4 de densité, 2 à 2,5 de chaux par litre ou bien en larges excès, ce qui ne gêne pas. On ajoute alors la silice, on filtre et l'on achève d'épurer le jus par les procédés ordinaires.

Procédé pour purifier et décolorer les sirops ou autres liquides, et appareil qui s'y rapporte, par The Rectifying and Refining, C° rep. par Armengaud aîné. — (Br. 262214. — 15 décembre 1896. — 22 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de purificotion et de décoloration électriques de jus sucrés avec emploi simultané de l'ozone. Les anodes seront de préférence en aluminium qui donnera naissance à de l'alumine qui aidera à l'épuration. La plaque négative sera de préférence en substance neutre ; après le passage du courant on fait arriver de l'ozone.

Procédé de fabrication du sucre brut pour obtenir exclusivement du sucre de premier jet de bonne qualité et de la mélasse de pureté inférieure, par Mallickh, ingénieur à Znim. et Henke, ingénieur à Snorazlaw (Allemage), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258859. — 12 août 1896. — 31 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à une température élevée par un lait de chaux les liqueurs provenant des masses cuites de premier jet. On élimine le saccharate calcaire de la mélasse et on emploie directement ce saccharate pour remplacer la chaux dans la décomposition des jus sucrés.

Description. — Employer un volume triple de lait de chaux à 22°5 B., et chauffer à l'ébullition. Le saccharate obtenu est lavé avec de la vapeur sous pression de 3 à 4 atmosphères ou avec de l'eau chaude au bouillon, on filtre et l'on obtient une bouillie qui sert à décomposer les jus bruts.

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES OU AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé pour la conservation du sang des abattoirs et son utilisation pour la nourriture des bestiaux, par Cassius et Tropé, 34, boulevard Carnot, à Toulouse. — (Br. 258951. — 20 août 1896. — 4 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation du sang, consistant à l'additionner de mélasse et d'acide phosphorique ainsi que de farineux.

Description. — On mélange ensemble :

Sang.	75 parties
Mélasse.	25 —
Acide phosphorique.	0,5 —

On additionne de farineux pour faire une masse compacte que l'on moule en galettes.

Procédé de stérilisation et de pasteurisation du lait et de la crème, par Lorenzo Gustaf Fagersten, chimiste et Korsell, physicien à Chicago (États-Unis d'Amérique), rep. par Thirion. — (Br. 258977. — 18 août 1896. — 5 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enfermer le lait ou la crème dans un récipient hermétiquement clos. La substance à conserver est recouverte d'une couche d'un hydrocarbure (?) ou autre corps fondant à une température moyenne. On laisse une couche d'air entre la surface du liquide et le couvercle du récipient, de manière que cet air développe une pression de plusieurs atmosphères lorsque l'on soumettra le tout à une température de 140° à 230° Fahrenheit, de façon à empêcher l'ébullition de se produire. La température de chauffe doit être telle que la chaleur n'excède dans aucune partie du récipient le pouvoir conducteur de la substance traitée.

Procédé de fabrication d'un aliment destiné spécialement aux diabétiques, par Apt, rep. par Chassevent. — (Br. 260499. — 16 octobre 1896. — 26 janvier 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit destiné à l'alimentation des diabétiques au moyen du cacao.

Description. — On saccharifie par les procédés ordinaires la matière amylacée contenue dans le cacao, puis on élimine le sucre et on utilise le cacao ainsi préparé. On peut au préalable dégraisser le cacao, puis introduire de nouveau le beurre qu'on a enlevé.

Protéique ou poudre ovolactée, par Dr Astolfi, chimiste, et Brugnatelli, médecin à Milan. — (Br. 260542. — 19 octobre 1896. — 26 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un aliment fortement azoté au moyen de lait et d'œufs.

Description. — On mélange

Lait.	35 %
Œuf	65 %

On sèche avec précaution et réduit en poudre.

Nouvelle méthode pour la fabrication du chocolat soluble, par Dr Pieper, rep. par Blétry. — (261821. — 2 décembre 1896. — 10 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication du chocolat soluble, et consistant à soumettre le cacao à une température élevée, puis à y ajouter le sucre et à réduire le mélange en pâte comme d'ordinaire.

Description. — On traite le cacao en pâte par 1/2 à 1 % d'eau chaude, on mélange bien intimement, puis on soumet en vase clos à une température de 100° à 102°C. Au bout d'une heure à une heure et demie, la masse est additionnée de sucre dissous à raison de 4 kilogrammes pour un litre d'eau. On

chauffe jusqu'à ce que cette solution soit devenue friable, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle ait atteint une température de 146° à 148°. On l'ajoute alors au cacao et on broie le tout à la manière ordinaire.

Procédé d'imprégnation du bois avec durcissement simultané et diminution notable de la combustibilité, par Hasselmann, rep. par Stutz. — (Br. 261981. — 8 décembre 1896. — 16 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'imprégnation du bois, de la tourbe, du jonc, de la paille et autres fibres végétales avec durcissement simultané joint à une diminution notable de la combustibilité, caractérisé par le chauffage du bois avec du sulfate de fer, du sulfate d'alumine, du chlorure de calcium et de la chaux.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on introduit d'abord le bois à traiter dans un mélange de sulfate de fer et de sulfate d'alumine à 1,30, puis dans du chlorure de calcium à 1,50, on additionne de chaux à 1,40. L'addition de cette dernière a pour effet de hâter la dessication.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Engrais artificiel agissant en même temps comme insecticide, par Pongracz, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 259956. — 24 septembre 1896. — 11 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un engrais artificiel composé de superphosphate, de nitrate de soude, de sulfate de cuivre et de sulfate de potasse.

Description. — On prend les proportions suivantes des différents produits à mélanger.

Superphosphate broyé	50 %
Nitrate de soude du Chili	15 »
Sulfate de cuivre	20 »
Sulfate de potasse	15 »

5 kilogrammes de ce mélange sont dissous dans 25 litres d'eau ou de purin.

Procédé pour l'utilisation des minerais pauvres en phosphate pour la préparation de superphosphates monocalciques de haut titre, et four de dessiccation, par Cuylits, rep. par Faber. — (Br. 260880. — 28 octobre 1896. — 3 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'enrichissement (?) des phosphates pour la production de superphosphates consistant à traiter ces phosphates par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide sulfurique de manière à transformer en phosphate monocalcique.

Procédé pour transformer des phosphates tribasiques naturels en acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque, par Gesell et Wolters, rep. par de Mestral. — (Br. 261511. — 23 novembre 1896. — 26 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le phosphate avec un sulfate à 7 équivalents d'eau tels que le sulfate de fer et le sulfate de magnésie.

Description. — On chauffe à une température relativement basse, soit 250°C., les phosphates avec le sulfate. Il faut employer deux molécules de phosphate de chaux pour une de sulfate de fer. Quand il s'agit de sulfate de magnésie, on prend en poids 310 parties de phosphate et 160 parties de sulfate.

CORPS GRAS. — BOUGIES. — SAVONS. — PARFUMERIE

Perfectionnement dans le traitement des substances oléagineuses et corps gras de toute nature et des hydrocarbures en vue de les épurer, par Morgans, ingénieur des mines, à Londres, rep. par Thirion. — (Br. 258183. — 18 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des matières grasses et oléagineuses en les soumettant dans des récipients appropriés à l'action de l'air chaud ou froid ou des deux en combinaison avec de l'eau ou d'autres liquides convenables.

Description. — Soit à traiter l'huile de coton. On la fait couler dans un récipient convenablement chauffé et contenant une certaine quantité d'eau. On fait le vide au-dessus de l'huile à l'aide d'un jet de vapeur d'eau aspirant ou de toute autre manière commode. L'air qui pénètre par le bas du récipient contenant l'huile et l'eau chaude avec tout autre liquide remonte en bulles à travers le liquide qu'il agite; en même temps, les parties volatiles sont entraînées et les parties lourdes tombent au fond. Quand on opère sur des matières grasses comestibles on leur fait subir un second traitement en présence de lait ou de petit lait. Dans certains cas il est bon d'acidifier ou d'alcaliniser l'eau.

Eau pour les cheveux, par Herbst, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 258519. — 7 août 1896. — 16 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une eau pour la chevelure, consistant à mélanger les différents produits indiqués ci-après.

Description. — On mêle ensemble :

Benzoquinine (?)	2	Teinture de cantharides	20
Baume du Pérou	20	Benjoin	1
Huile de ricin	3	Alcool	200

Procédé de fabrication progressive de combinaisons chimiques contenues dans le suint de laine brute, par Schmidt, rep. par Chassevent. — (Br. 259129. — 24 août 1896. — 10 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement du suint de laine ayant pour but d'en séparer les acides et les alcools gras, consistant principalement en un traitement par l'ammoniaque alcoolique de manière à transformer les éthers en amides et alcools gras.

Description. — On traite le suint au bain-marie par le double de son poids d'ammoniaque alcoolique.

Les éthers sont transformés en amides, on laisse refroidir et on sépare le dépôt qui est constitué par un mélange d'alcools gras, d'acides gras sous forme de sels ammoniacaux et d'acides gras libres. On distille la liqueur alcoolique et l'on traite le résidu par un acide pour obtenir les acides gras. On peut opérer sur des suints saponifiés que l'on traite ensuite par l'ammoniaque alcoolique. On sépare les acides gras au moyen de la différence de solubilité de leurs savons alcalins et alcalino-terreux dans l'acétone ou tout autre dissolvant approprié à la température du bain-marie. On obtient par refroidissement des produits dont le point de fusion varie de 60° à 75°. La liqueur acétonique est distillée et le résidu est lavé à l'alcool dilué. On obtient ainsi des combinaisons d'alcools gras et d'eau.

Séparation de la vanilline et de la m-méthoxysalicylaldéhyde, par Société chimique des Usines du Rhône, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 260141. — 28 octobre 1896. — 16 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation de la vanilline d'avec la m-méthoxysalicylaldéhyde, consistant à traiter le mélange des deux corps par un lait de chaux, baryte, strontiane, magnésie ou oxyde de zinc et à séparer la vanilline dissoute de l'aldéhyde salicylique m-méthoxylée qui reste à l'état de sel insoluble.

Description. — On fait couler 1 kilogramme du mélange des deux aldéhydes dissoutes dans l'éther dans un lait de chaux d'environ 100 litres contenant 1/2 kilogramme de chaux et on sépare ensuite les deux produits comme il a été dit ci-dessus.

Procédé de préparation de l'essence de violette, par Fritsche et Cie, rep. par Brandon. — (Br. 260319. — 10 octobre 1896. — 21 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'essence de violette, consistant à traiter le mélange d'acétone et de citral par le chlorure de chaux ou autre agent oxydant.

Description. — On prend :

Acétone	1 kil.
Citral	0 kil. 5
Alcool	1 kil. 5
Solution concentrée claire et filtrée de chlorure de chaux	1 litre

Le mélange s'échauffe. On porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant six heures, puis on refroidit, étend avec 10 litres d'eau, et décante l'essence qui se sépare et que l'on entraîne à la vapeur d'eau. On fait ensuite bouillir avec 5 litres d'une solution de perchlorure de fer étendue de poids spécifique 0,25 (?), pendant au moins un jour. On peut employer, au lieu de chlorure de chaux, le bioxyde de baryum, 0,25, dissous dans 0,5 d'eau pour les proportions de citral et d'acétone ci-dessus.

Nouvelle huile pour le graissage à haute et basse température, par Jean, rep. par Assi et Genès. — (Br. 260789. — 27 octobre 1896. — 3 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les huiles minérales d'huile de ricin que l'on a préalablement oxydée par les moyens connus pour la rendre miscible à l'huile minérale.

Procédé pour l'extraction des substances grasses des albuminoïdes des végétaux, par Fromm et Schmidt, rep. par Nauhardt. — (Br. 261513. — 23 novembre 1896. — 26 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation des huiles grasses de matières albuminoïdes végétales.

Description. — Faire un mélange avec la substance contenant la matière grasse et de l'eau additionnée de 5 à 10 % de chlorure de sodium, d'acide chlorhydrique et de pepsine. On broie bien le tout, on délaye ensuite, et enfin on sépare à la turbine l'émulsion ; on dessèche à 50°-60°C.

ESSENCES. — RESINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC

Couleur d'émail et combinaison de matières pour la composer, par Hamilton, rep. par Mabillier et Robelet. — (Br. 259448. — 4 septembre 1896. — 21 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une couleur d'émail constituée par une solution alcoolique de matières résineuses, de camphre, additionnée de gomme arabique ou de dextrine.

Description. — On prend :

Alcool éthylique ou alcool méthylique	1 gallon	Laque	3 livres
Résine de sapin blanc ou Copahu	1 livre	Camphre	1/2 »
Gomme arabique ou dextrine	1/4 »		

Additionner d'un colorant quelconque.

Procédé de vulcanisation sur place du caoutchouc durci recouvrant les coques de navire par Lacollonge, rep. par Thirion. — (Br. 259828. — 18 septembre 1896. — 7 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer et à comprimer simultanément le caoutchouc à l'aide d'une tôle flexible et d'une feuille d'amiante renfermant une résistance chauffée par un courant électrique.

Procédé de résolution et de récupération du caoutchouc vulcanisé, par Sefton, à Christchurch (Nouvelle-Zélande), rep. par Fayollet. — (Br. 262179. — 14 décembre 1896. — 20 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer pendant sept à huit jours le caoutchouc avec un liquide tel que bisulfure de carbone, huile de naphte, benzine, etc.

PAPETERIE. — PATES ET MACHINES A PAPIER

Procédé pour fabriquer des papiers et cartons imperméables à l'aide des lessives résultant de la fabrication de la cellulose obtenue au bisulfite, par Société Farbwerk-Friedrichsfeld, à Manheim (Allemagne). — (Br. 259076. — 21 août 1896. — 8 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le papier ou le carton à imperméabiliser d'une solution de lessive bisulfitique additionnée de perchlorure ou de sulfate de fer neutralisé par un alcali.

Description. — *Exemple :* 100 centimètres cubes de lessive au bisulfite non concentrée, contenant 0,83 de chaux sont additionnés d'une solution aqueuse de 2.5 de perchlorure de fer à 66 % ou 4,5 de sulfate du même métal cristallisé. On neutralise au moyen d'un alcali ou d'une base alcalino-terreuse, puis on y trempe le papier ou le carton non collé que l'on sèche ensuite à une température variant entre 80° et 130°.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MEGISSERIE

Procédé de fabrication d'un produit dit « Kynone », destiné à remplacer l'édrot de chien, par Kirchner et Schilkora, rep. par Chassevent. — (Br. 258281. — 22 juillet 1896. — 10 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à une sorte de digestion artificielle des aliments destinés aux chiens, aliments constitués par des substances nutritives animales, de préférence lixiviées au préalable, et de substances végétales avec ou sans addition de matières de remplissage.

Description. — Réduire en pâte avec de l'eau des substances animales, de préférence soumises à une lixiviation préalable, telles que la poudre de viande Liebig, etc., et des substances végétales telles que farines alimentaires pour le bétail. Ajouter de la paille finement hachée et laisser fermenter. Quand la masse est devenue fortement ammoniacale et ne présente plus que de légères traces de résidus animaux et végétaux, on délaye dans l'eau. Il se produit une nouvelle fermentation qui dure trois semaines suivant la température. La masse est alors propre à être utilisée comme édrot de chien.

Procédé de durcissement des cuirs chromotannés, par Möller, rep. par Faber. — (Br. 258402. — 28 juillet 1896. — 14 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à exposer les cuirs dans des espaces chauffés après les avoir tendus ou non sur des cadres.

Procédé de préparation des cuirs tannés au chrome pour la teinture, par Eduard Uvellis, rep. par Maulvault. — (Br. 258490. — 31 juillet 1896. — 17 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer le cuir tanné au chrome, de telle sorte qu'il puisse être teint dans toutes les nuances à l'aniline.

Description. — On désacidifie 100 kilogrammes de cuir chromé qu'on met en contact avec 3 kilogrammes de carbonate de chaux, 2 kilogrammes de chlorure de sodium et 100 litres d'eau. On lave avec cette liqueur jusqu'à désacidification, puis on lave enfin à l'eau. On traite ensuite le cuir avec une matière tannante, par exemple le dividivi. On emploie pour 100 kilogrammes de cuir chromé 1 kilogramme de tannin en solution à 1°,2 B. Si l'on veut obtenir des nuances très claires, on emploie des proportions plus faibles, et on laisse le cuir une demi-heure dans la solution. On peut employer le cuir ainsi préparé même pour des tons plus clairs. Il est recommandé de soumettre encore les cuirs à une reteinte à l'émétique. On emploie pour peaux de mouton 1 gramme d'émétique par litre et par peau ; pour celles de veau, 1 gr. 5 à 2 grammes par 4 litres et par peau, ou même 5 à 6 litres. Pour les peaux de bœuf ou de vache, on fait une solution de 6 à 10 grammes d'émétique dans 10 à 18 litres d'eau par peau. On reteint à 36°C, on laisse cinq à huit minutes dans le bain, puis on rince.

Un remplaçant du cuir, par Moseley, rep. par Danzer. — (Br. 259027. — 20 août 1896. — 7 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un remplaçant du cuir au moyen d'une dissolution de pyroxyline et de camphre, additionnée d'une huile siccative et d'une résine.

Description. — On prend : Pyroxyline, 100 grammes, on ajoute du camphre, on dissout et additionne d'huile de ricin ou de toute autre huile siccative avec une dissolution de copal, laque, etc. On enduit de ce mélange un tissu sur lequel on l'étend en couches successives.

Nouveau tannage rapide des peaux au moyen de la pression hydraulique, par Alimonda, à la Spezzia (Italie), rep. par Bert. — (Br. 259606. — 11 septembre 1896. — 28 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage au moyen du tan, consistant à soumettre le cuir à l'action du tan et en même temps à une pression de plusieurs atmosphères.

Description. — On place les peaux débourrées dans un cylindre contenant une solution de tan convenable. On soumet à une pression de 5 à 6 atmosphères. Toutes les vingt-quatre heures on renouvelle la solution. Le tannage est opéré en quinze à vingt jours pour le veau et cinquante à soixante jours pour le bœuf et la vache.

Cuir factice dit « cuir de Paris », par de Banville, Roulleaux, Roncelant, ingénieurs à Paris, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 261033. — 5 novembre 1896. — 11 février 1897).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un cuir factice à base de caoutchouc et de déchets de peaux.

Description. — On dissout du caoutchouc de Para, déchets de feuilles, etc., dans 30 à 35 parties de benzine additionnée de 5 % d'alcool. Puis on ajoute au bout de quarante-huit heures de la peluche ou déchets de peaux dont la quantité peut varier de parties égales à six fois le poids du caoutchouc, puis on comprime.

Enduit imperméable pour cuir, par Hauser, à Halle, rep. par Blétry. — (Br. 261112. — 9 novembre 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un enduit imperméable pour cuir, constitué par un mélange de suif, d'huile et d'eau.

Description. — On prend 2 parties de suif, on les mélange avec 1/4 de leur poids d'eau, 4 parties d'huile de poisson, et 2 parties d'huile de foie de morue. On peut colorer ce mélange.

METALLURGIE. — FER ET ACIER. — ELECTROMETALLURGIE

Procédé de fabrication du fer soudant, par Société dite Huldschinskysche Hüttenwerke Actiengesellschaft, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 260742. — 26 octobre 1896. — 2 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du fer soudant, consistant à soumettre la loupe de fer à une forte pression hydraulique réglée pour le laminage.

Procédé nouveau d'argenture directe, par voie électrolytique, des composés à base de fer connus sous les noms de ferro-nickel, d'acier nickel, par Société le Ferro-Nickel, rep. par Coulomb. — (Br. 261721. — 30 novembre 1896. — 6 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé nouveau d'argenture des alliages de fer et de nickel, consistant à traiter l'objet à argenter bien décapé par un bain de cyanure double d'argent et de mercure.

Description. — On nettoie bien l'objet à argenter avec de la potasse et de la ponce, puis on passe dans une solution bouillante composée de :

Potasse caustique	0 kil. 600
Crème de tartre	0 kil. 200
Eau distillée	10 lit.

On laisse en contact une demi-heure.

On argente ensuite au moyen d'un bain constitué par :

Chlorure neutre d'argent	0 kil. 010	Oxyde de mercure	0 kil. 010
Cyanure de potassium	0 kil. 035	Nitrate de potassium	0 gr. 040
Potasse caustique	0 gr. 030		

On soumet à l'action d'un courant électrique convenable.

Procédé pour extraire le ferro-manganèse ou le manganèse cuivreux ou le cuivre et le soufre ou l'acide sulfurique des minerais sulfurés de fer et cuivre, par Schwartz et Weishut. — (Br. 261773. — 1er décembre 1896. — 8 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du ferro-manganèse ou du manganèse cuivreux au moyen des pyrites.

Description. — On soumet les pyrites à la distillation pour obtenir du soufre et le sulfure Fe^2S^3. On traite ce sulfure par l'acide chlorhydrique. Le chlorure qui résulte de ce traitement est purifié puis additionné des liqueurs clarifiées et acides provenant de la fabrication du chlore. On sature de craie. On enlève le chlorure de calcium qui s'est formé. Le mélange de fer et de manganèse qui s'est précipité est traité par le charbon pour obtenir le ferro-manganèse. Pour cela, il est important de l'agglomérer avec 5 à 15 % de goudron de houille, et de verre soluble additionné de 8 % de chaux calcinée.

L'hydrogène sulfuré qui s'échappe du traitement du sulfure par HCl est mis en contact avec la solution de chlorure pour précipiter le cuivre à l'état de sulfure que l'on traite ensuite pour isoler le cuivre ou que l'on mélange avec des lessives de manganèse pour obtenir le manganèse cuivreux ; puis l'excès d'hydrogène sulfuré est transformé en acide sulfurique.

Procédé de déphosphorisation de la fonte de fer, par Bœttger. — (Br. 258982. — 18 août 1896. — 5 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Déphosphorisation de la fonte par la soude.

METALLURGIE. — METAUX AUTRES QUE LE FER ET L'ACIER ELECTROMETALLURGIE

Soudure de l'aluminium, par Lomprez, à Saint-Waast-le-Haut. — (Br. 256698. — 29 mai 1896. — 5 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Nouvelle soudure de l'aluminium ayant pour but de souder le fer et l'aluminium, et constituée par de l'étain et du zinc.

Description. — On chauffe le fer au rouge blanc, on le trempe dans l'acide chlorhydrique, on étame avec l'étain puis on frotte avec le zinc. On opère de même avec l'aluminium et l'on soude.

Procédé perfectionné pour le traitement des minerais et des produits renfermant du zinc et s'appliquant particulièrement à ceux qui contiennent des sulfures de plomb et de zinc, par Aschkroft, rep. par Chassevent. — (Br. 246979. — 29 avril 1895. — 20 août 1895 (1).

Ojbet du brevet. — Procédé s'appliquant surtout aux minerais de Brocken-Hill (Névada), qui contiennent de la blende et de la galène argentifères, de la silice. Ce procédé consiste : 1° à oxyder les produits par grillage ; 2° lavage des minerais ou produits oxydés avec une solution renfermant un sel ferrique : le zinc que renferme le minerai se trouve alors dissous et le fer précipité reste avec les résidus. On traite par un courant électrique la solution de zinc autour d'une cathode en zinc puis autour d'une anode en fer ; ensuite on oxyde la solution au moyen d'un agent d'oxydation.

Traitement des minerais et produits métallifères, par Société dite Sulphide Corporation (Aschcrofts-process) limited, rep. par Chassevent. — (Br. 258159. — 17 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à travailler conjointement avec les minerais et produits zincifères d'autres minerais et produits, particulièrement ceux qui contiennent du fer et du cuivre, tels sont, par exemple, les produits provenant du traitement préliminaire des pyrites de cuivre et des minerais sulfureux dans les fours généralement employés à cet usage. Ces produits, à savoir mattes ou régules de cuivre ou de fer, ou cuivre brut, peuvent être employés comme anodes.

---

(1) Ce brevet n'a pu nous être communiqué plus tôt.

Description. — Le minerai de zinc grillé, broyé, est mélangé avec une solution de sel ferrique. On agite continuellement pendant une demi-heure à deux heures et on calcule la quantité de minerai ou de produit, de manière que tout le fer contenu dans la solution puisse entrer en réaction et qu'on ait extrait suffisamment de zinc pour une fusion subséquente. Avec un minerai à 30 % de zinc, on en laisserait 5 % qu'il serait trop dispendieux d'extraire.

La solution séparée des résidus peut contenir une petite quantité de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de manganèse, d'aluminium et de silice, ainsi qu'une petite proportion de fer. Il est préférable d'éliminer ces matières étrangères par les moyens connus avant de soumettre la solution à l'électrolyse.

Après la séparation de ces éléments étrangers, on traite par un courant électrique ; le zinc se dépose, on le recueille. On recharge la solution de sel ferrique, afin de la rendre propre à une nouvelle opération de lessivage comme ci-dessus.

L'appareil électrolytique se compose en principe d'un certain nombre de cuves de dépôt munies d'anodes en cuivre et en fer et de cathodes convenables (de plaques de zinc de préférence), ainsi que d'un certain nombre de cuves analogues comportant des anodes insolubles, en charbon par exemple. La capacité totale de production des plaques dans les cuves à anodes en fer est à peu près le double de celle des plaques des cuves à anodes insolubles. Des diaphragmes en matière poreuse sont placés entre les anodes et les cathodes de manière à diviser chaque cuve en un certain nombre de compartiments distincts permettant au courant de passer sans qu'il y ait mélange des liquides.

Procédé de désoxydation, de désulfuration et d'élimination par le carbure de sodium des gaz occlus dans les fonte, acier, cuivre, bronze, nickel, aluminium et leurs alliages, et, en général, dans tous les métaux et alliages obtenus par réduction finale d'oxydes ou de sulfures, par Gauharou, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258187. — 18 juillet 1896. — 6 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Application du carbure de sodium au traitement des métaux indiqués ci-dessus. Le carbure de sodium se décompose au contact des vapeurs des métaux, s'unit à l'oxygène, au soufre, etc., et donne des produits facilement liquatables qui s'éliminent aisément de la masse. Le carbone naissant s'unit à l'hydrogène occlus et donne des carbures volatils qui se volatilisent en supprimant les soufflures. La soude formée donne une plus grande fluidité aux laitiers ou à la scorie; et, pour s'échapper du bain de fusion, les carbures, en produisant par leur passage à travers le laitier ou la scorie une réduction des oxydes dissous, permettent une diminution du déchet à la fusion. La quantité de carbure de sodium employée est variable, le procédé est particulièrement applicable à la fin des opérations au moment de la coulée sur des métaux déjà obtenus au plus grand état de pureté possible.

Pour les aciers, les cuivres et les bronzes, la proportion de carbure nécessaire est de 1 à 5 millièmes du poids du métal. Pour le nickel et l'aluminium, cette proportion est en rapport avec la teneur en soufre ou en oxygène. Il y a dans la théorie ci-dessus un cercle vicieux. En effet, en admettant que l'hydrogène contenu dans le bain de fusion s'unisse au carbone naissant, ce qui est à démontrer, les hydrocarbures formés réagissent sur le laitier. Il y a par conséquent régénération de l'hydrogène qui, à son tour, reste occlus, car ce gaz n'a pas plus de raison que celui qui lui a donné naissance en passant par une combinaison hydrocarbonée de s'échapper du bain métallique.

Perfectionnement dans la purification de l'aluminium, par Placet, 18, rue Denfert-Rochereau (Paris). — (Br. 258322. — 24 juillet 1896. — 11 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'aluminium par le nitrate de potasse et à le traiter par du bichromate de potasse.

Description. — Pour cela, on introduit dans un creuset ou four, garni intérieurement de magnésie ou autre matière convenable, de l'alumiuium fondu en contact avec du bichromate de potasse et l'on brasse fortement le mélange. Quand la réaction est terminée, on ajoute un fondant, chlorures, chromates, fluorures, etc., qui rassemble et retient les scories formées. Si l'on opère rapidement, il y a peu de chrome qui reste allié. Si l'on met plus longtemps, l'aluminium ainsi épuré contient des quantités plus ou moins grandes de chrome qui sert à préparer d'autres alliages. On peut remplacer le bichromate de potasse par tout autre chromate; on peut aussi employer les permanganates, les azotates et les chlorates.

Perfectionnement dans la fabrication industrielle des divers métaux ou alliages, applicable notamment à la fabrication du magnésium et de ses alliages, par Le Redotte, rep. par Chassevent. — (Br. 258341. — 24 juillet 1896. — 11 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication industrielle de divers métaux résidant dans la production par électrolyse simple et dissociation combinées des métaux tels que : magnésium, aluminium, lithium, sodium, potassium, calcium, baryum, strontium, soit seuls soit unis avec les métaux ou métalloïdes susceptibles de former avec les métaux des alliages ou combinaisons par suite d'une réduction par l'électricité de leurs sels fusibles ou de mélanges leurs sels.

Description. — Soit à préparer le magnésium, en partant du chlorure, par exemple. On mélange ce chlorure intimement avec du chlorure d'ammonium en proportions variables avec la quantité d'eau que contient le chlorure et qui peut aller jusqu'à la moitié du poids du sel quand ce dernier est très humide. On sèche à une température inférieure à 100° en évitant la formation d'agglomérats qui empêcheraient la dessiccation d'une partie du mélange. Après séchage, on introduit dans un creuset en plombagine ou en terre réfractaire, placé dans un four à vent ou à gaz chauffé lentement au rouge vif que l'on maintient jusqu'à complet dégagement du chlorure d'ammonium ; puis on soumet à l'action du courant électrique le chlorure de magnésium qui se décompose tant par électrolyse que par dissociation produite par la haute température de l'arc électrique. — Le dispositif consiste en un régulateur avec rhéostat. L'anode est mobile et soumise à un réglage. La polarisation de l'électrolyte donne lieu à un

échauffement assez fort de l'anode, ce qui nécessite l'augmentation de la section de celle-ci, la cathode étant reliée à une sorte de fromage mis au fond du creuset et dont les dimensions sont appropriées à la densité du courant. On peut également brasquer le creuset avec du charbon ; cette brasque sert alors de cathode. Pour éviter le contact du métal avec le gaz produit à l'anode, on entoure cette électrode d'une gaine réfractaire, de préférence en charbon. Cette gaine est disposée de manière à laisser entre elle et l'électrode un espace permettant au gaz de se dégager ; on fait passer un courant de gaz inerte pour entraîner les autres. Dans le cas d'un minerai sulfuré, on retient l'acide sulfurique au moyen de chlorure ou de carbonate de calcium que l'on ajoute. Dans le cas du chlorure, le chlore est condensé sous forme d'hypochlorite.

Procédé d'extraction des métaux de leurs minerais sulfurés par le fer liquide dans des récipients fermés, par Liebig, Directeur des Forges de la Société Actien Gesellschaft für Zink Industrie vormals Wilhelm Gullo, à Neumühl Hauborn (Allemagne), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258372. — 27 juillet 1896. — 14 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai préalablement chauffé par du fer fondu.

Description. — On introduit le minerai concassé qui peut d'ailleurs être chauffé au préalable dans un appareil cylindrique à revêtement réfractaire pouvant tourner autour de son axe. On chauffe à une température suffisante pour que la réaction puisse se produire : puis on ferme solidement toutes les ouvertures, excepté l'une d'elles par laquelle on introduit le fer liquide mesuré dans un récipient convenable, on ferme cette ouverture et le fer réagit d'après l'équation suivante, par exemple :



$$ZnS + Fe = FeS + Zn.$$

Perfectionnement dans les moteurs et les procédés pour fondre les minerais d'antimoine aurifères, par Longridge et Holloway, rep. par Marillier et Robelet. — (Brevet anglais, n° 303, du 4 janvier 896). — (Br. 258565. — 1er août 1896. — 20 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé se rapportant à une méthode perfectionnée pour fondre les minerais d'antimoine et par laquelle on peut exactement extraire l'or qui y est contenu. A cette fin, on emploie un système continu de fourneaux ou chambres chauffés de préférence au gaz, ce qui permet d'entretenir plus facilement une température constante et une atmosphère réductrice. Pour entraîner l'or des minerais d'antimoine et autres produits, on emploie lorsqu'ils contiennent l'or sous forme soluble dans l'antimoine, le sulfure d'antimoine, de la façon suivante.

Description — On agite le sulfure ou tout autre minerai d'antimoine, après l'avoir débarrassé de la gangue, si celle-ci se trouve en quantité considérable, dans un fourneau ou récipient quelconque avec de l'antimoine métallique qui, par suite de son affinité plus grande, extrait l'or contenu dans le minerai. On peut, soit préparer l'antimoine par réduction du sulfure au moyen du fer, soit additionner directement de fer le minerai sulfuré pour réduire l'antimoine qui retiendra l'or.

Il suffit que la proportion d'antimoine employée pour extraire l'or ne forme qu'une petite partie du sulfure traité ; mais, de préférence, on se sert d'une quantité égale à 50 $^0/_0$ au plus du sulfure en traitement. On mélange intimement l'antimoine avec le sulfure, et l'or est retiré par les procédés connus. Il faut qu'il y ait au moins cent onces d'or pour une tonne d'antimoine.

Procédé d'extraction des métaux précieux des minerais réfractaires au moyen de l'antimoine avec récupération, par Wolford, métallurgiste à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258594. — 3 août 1896. — 20 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre les minerais concassés mélangés intimement avec de l'antimoine et du charbon pulvérisé, et produisant ainsi un alliage d'antimoine avec les métaux précieux. En traitant cet alliage dans un four convenable on transforme l'antimoine en oxyde qui, s'échappant sous forme de vapeurs, abandonne les métaux précieux sur la sole du four. Cet oxyde peut être recueilli, pour son utilisation ultérieure, en faisant passer les gaz de la combustion et les vapeurs du four oxydant à travers des passages de refroidissement et des chambres de dépôt au moyen d'un ventilateur dans lequel les gaz et les vapeurs constituant le résidu sont mélangés avec de l'eau. Les gaz s'échappent du ventilateur tandis que l'oxyde tenu en suspension dans l'eau est entraîné et recueilli dans la chambre de dépôt.

Description. — Le minerai, après grillage ou autre traitement, est concassé et intimement mélangé avec un poids égal de trioxyde d'antimoine, un poids moitié moindre de résidu provenant de la réduction de l'oxyde d'antimoine et un poids moitié moindre aussi de charbon de bois finement pulvérisé. Le mélange est fondu dans un cubilot. L'oxyde d'antimoine est réduit, et l'antimoine métallique s'unit aux métaux précieux. On fait couler cet alliage et on le traite dans un four oxydant sur la sole duquel on a fait une couverte avec un mélange de borax et de sulfate de sodium. L'antimoine s'oxyde dans ce four, l'oxyde s'échappe sous forme de vapeurs et le métal précieux reste sur la sole du four.

Perfectionnement dans l'exploitation minière de l'or et des métaux analogues, par Frash, rep. par Josse. — (Br. 258659. — 4 août 1896. — 23 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé d'exploitation minière de l'or et autres métaux similaires tels que l'argent ou le platine, consistant à introduire dans le terrain aurifère, argentifère ou platinifère en gisement naturel dans le sol, un réactif qui transforme ce métal en un composé soluble dans l'eau, et à enlever la solution aqueuse d'or ou métal analogue formée à l'aide de ce réactif.

Le réactif employé peut être le chlore ou le brome pour l'or, les hyposulfites alcalins pour l'argent ou le cyanure de potassium pour l'or et l'argent et le chlore pour le platine. On introduit le réactif dans le terrain, soit sous l'effet d'une pression soit sous l'effet de la pesanteur.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Le procès des Anisolines

Le procès en contrefaçon que M. Monnet, le manufacturier bien connu de Lyon, intentait à la Badische Anilin und Soda Fabrik et à la Société pour l'Industrie chimique de Bâle pour avoir vendu en Angleterre, par l'intermédiaire de leurs agents, les *Rhodamines 3B* et *6G*, identiques aux *Anisoline* et *Tri-anisoline* brevetées par lui a été plaidé dernièrement à la High Court of Justice, à Londres, devant M. Wills comme juge.

Il suffira, pour avoir une idée de l'importance considérable qui était attachée à l'issue de ce procès, de jeter un coup d'œil sur les noms et le nombre des célébrités scientifiques qui figuraient comme experts d'un côté comme de l'autre. Les experts de M. Monnet étaient : MM. le Prof. Armstrong, le Prof. Dunstan, le Dr Passmore, de Londres, le Dr Friedländer, de Vienne, A. G. Green, de Manchester, le Dr Noelting, de Mulhouse, Lefèvre, de Paris. Ceux de la partie adverse étaient : MM. le Prof. Meldola, le Prof. Dewar, de Londres, le Dr Liebmann, de Manchester, ainsi que M. Bernthsen, chimiste en chef de la Badische.

Le caractère essentiellement scientifique des points que le juge avait à prendre en considération, les arguments ingénieux qu'avançaient les deux adversaires représentés par des avocats extrêmement habiles, tels que M. Moulton, assisté de MM. Bousfield et Colefax, pour M. Monnet, et M. Crips, assisté de MM. Wallace et Lawson, pour la Badische, ainsi que l'importance des maisons entre lesquelles la lutte s'est engagée, font que ce procès est destiné à rester une cause célèbre. Nous allons essayer d'en donner un résumé.

En 1891, M. Monnet découvrit que les rhodamines sont susceptibles de fournir des éthers lorsqu'on chauffe ce qu'il crut être leur sel de potassium avec des éthers halogénés, des méthyle, éthyle, benzyle, etc., et que ces nouveaux produits sont des matières colorantes également très précieuses qui, généralement, teignent en nuance plus bleue que les rhodamines dont elles dérivent (1).

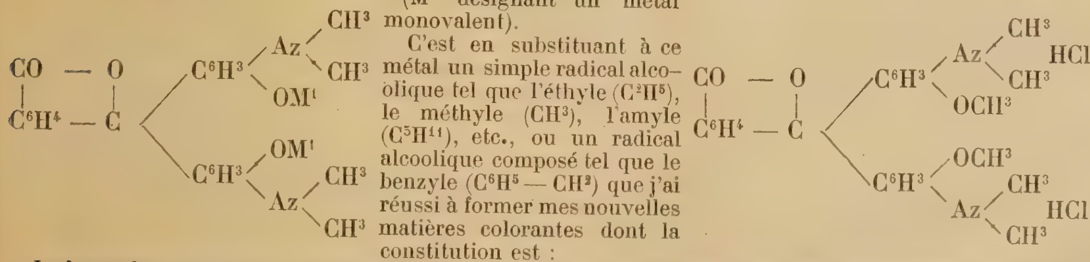
Les vues théoriques de Monnet le conduisirent, ainsi qu'on le verra plus loin, à supposer dans ces molécules une éthérification dans les groupes phénoliques ; comme cela a lieu pour l'anisol, d'où le nom général d'*anisolines* donné à ces nouvelles matières colorantes.

Les deux anisolines dont il sera plus spécialement question dans le procès sont l'*anisoline* proprement dite qui est l'éther éthylique de la tétraéthylrhodamine et la *tri-anisoline* qui n'est autre chose que l'éther éthylique de la diéthylrhodamine. Ces substances sont vendues par la Badische et par la Société pour l'industrie chimique de Bâle (à laquelle la Badische a accordé des licences) sous les noms respectifs de rhodamine 3B et 6G. On verra par la suite que c'est cette dernière qui est la plus importante.

En 1892, M. Monnet fit breveter son invention en France, en Angleterre et en Allemagne ; mais c'est sur ce brevet anglais que rouleront tous les débats du procès actuel. Aussi en donnons-nous la traduction *in extenso*, car c'est en quelque sorte la base du litige.

Ce brevet porte le n° 4677 et date du 9 mars 1892. Il est ainsi conçu :

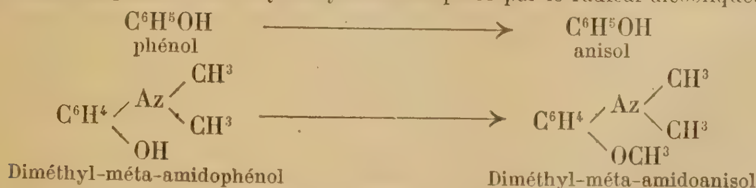
« L'objet de cette invention est la manufacture de nouvelles matières colorantes que l'on peut convenablement appeler « anisolines » en partant des composés connus sous le nom de « Rhodamines ». Ces rhodamines peuvent être obtenues par divers procédés et forment des sels dont la formule générale est :



(M¹ désignant un métal monovalent).

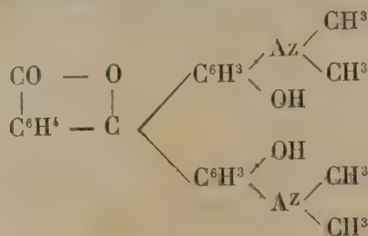
C'est en substituant à ce métal un simple radical alcoolique tel que l'éthyle (C^2H^5), le méthyle (CH^3), l'amyle (C^5H^{11}), etc., ou un radical alcoolique composé tel que le benzyle ($C^6H^5 — CH^2$) que j'ai réussi à former mes nouvelles matières colorantes dont la constitution est :

Je donne à ces matières colorantes le nom d'*anisolines*, par suite de leur analogie avec les anisols qui sont des phénols dans lesquels l'H de l'hydroxyle est remplacé par le radical alcoolique. Ainsi

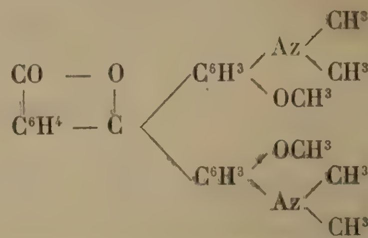


(1) Brevet allemand analysé dans notre livraison de décembre 1892 sous le nom de la Badische à qui M. Monnet avait vendu ses droits sur cette invention. Voir également *Dictionnaire de Würtz*, 2e supplément, pp. 1276 et 1353.

Le diméthyle-méta-amidophénol entre dans la constitution des rhodamines et le diméthyle-méta-amido-anisol dans celle des anisolines.



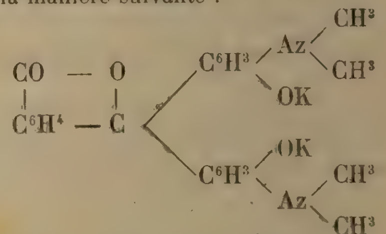
Rhodamine (base)



Amisoline (base)

Exemple de la préparation du sel de potassium d'une rhodamine. — Le chlorhydrate de diméthyle-méta-amidophénolphtaléine est transformé en sel de potassium de la manière suivante :

Dissoudre 10 kilogrammes de chlorhydrate de diméthyle-méta-amidophénolphtaléine dans 50 litres d'eau bouillante, verser cette solution dans une autre solution bouillante de 5 kilogrammes de potasse caustique dissoute dans 20 litres d'eau. Le sel de potassium est immédiatement précipité à l'état cristallin, plus soluble à froid qu'à chaud ; il est séparé par filtration de sa solution bouillante, essoré et séché. On obtient environ 10 kilogrammes de sel de potassium.



(Sel de potassium de la diméthyle-meta-amidophénolphtaléine)

Transformation en anisoline. — 6 kilogrammes du sel de potassium de diméthyle-méta-amidophénolphtaléine ou la quantité correspondante d'un sel d'une autre amidophénolphtaléine ou méta-amidocrésolphtaléine diméthylée ou diéthylée, etc., 20 kilogrammes d'alcool éthylique à 93° centésimal et 3 kilogrammes de chlorure d'éthyle, ou l'équivalent de chlorure de méthyle, ou de bromure ou d'iodure, ou la quantité équivalente de chlorure de benzyle, sont chauffés sous pression pendant environ quatre heures à une température supérieure à 100°C. de préférence vers 120°.

Après refroidissement, le produit est retiré de l'autoclave, dilué avec de l'eau et distillé pour enlever l'excès de chlorure et l'alcool ; ensuite on ajoute la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour former le sel de l'anisoline, après quoi on précipite par le sel marin.

L'anisoline est dissoute dans l'eau pure et abandonnée à la cristallisation ou précipitée par le sel marin.

Généralement, les iodures et bromures, étant peu solubles, cristallisent ; les chlorures, plus solubles, sont séchés après précipitation et sont sous forme de paillettes à aspect métallique très solubles dans l'eau. Dans les mêmes conditions, les chlorures, bromures, iodures alcooliques, simples ou composés sont capables de réagir, non seulement sur les produits de condensation de l'acide phtalique sur les amidophénols ou amido crésols alkylés, mais aussi sur ceux dans lesquels l'acide phtalique est remplacé par les acide succinique, subérique, etc., pour produire de nouvelles matières colorantes.

Ayant particulièrement décrit et précisé la nature de mon invention et la manière suivant laquelle elle doit être exécutée, je déclare que ce que je revendique est :

I. — La méthode ou procédé d'obtention de nouvelles matières colorantes ci-dessus appelées « anisolines » par substitution au métal des sels de rhodamines d'un radical alcoolique simple comme le méthyle, l'éthyle, l'amyle, ou un radical alcoolique composé tel que le benzyle, comme ci-dessus décrit.

II. — L'application de la méthode ou procédé mentionné dans la revendication I par l'action d'un chlorure, bromure, iodure d'un radical alcoolique simple ou composé sur un sel de rhodamine, par exemple le sel de potassium d'une rhodamine en présence d'alcool éthylique, le tout étant chauffé sous pression pendant plusieurs heures à une température supérieure à 100°C, le produit de la réaction étant dilué avec de l'eau, distillé ensuite pour séparer l'alcool et chasser l'excès de chlorure d'éthyle, ajoutant à la solution chaude de l'acide chlorhydrique pour mettre en liberté le chlorhydrate de l'anisoline qui est précipité par le sel marin, le tout comme ci-dessus.

III. — Comme produits nouveaux, les matières colorantes ci-dessus appelées « anisolines » obtenues substantiellement de la manière indiquée.

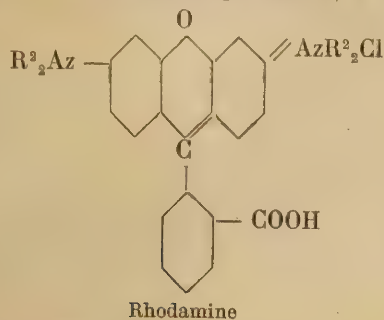
Peu de temps après que M. Monnet eut pris ce brevet, Bernthsen découvrit qu'au lieu d'opérer l'éthérification en chauffant les rhodamines avec les éthers halogénés des alcools, on pouvait appliquer la méthode bien connue, c'est-à-dire faire agir les acides minéraux sur les solutions alcooliques des rhodamines. Ce procédé fut breveté par la Badische, la même année 1892 (1).

A cette époque également, Bernthsen (2), en s'appuyant sur le fait de la facilité avec laquelle les rhodamines forment des éthers, ainsi que sur d'autres considérations, fut amené à admettre dans la molécule des phtaléines, en général, l'existence d'un groupe COOH libre, lequel se trouve éthérifié dans celle des anisolines.

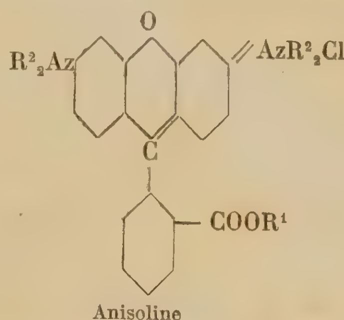
De plus, il fut également prouvé que le composé obtenu par l'action de KOH sur les rhodamines (chlorhydrates), et que Monnet avait considéré comme étant un sel de potassium dans lequel le potassium se trouverait dans les groupes phénoliques n'était autre chose que la base libre de la rhodamine. La

(1) *Moniteur Scientifique*, 1893, Brevets, pp. 265-302. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1893, Brevets, p. 347.

liaison pyronique n'est donc pas détruite et subsiste dans les anisolines, de sorte que ces deux classes de composés doivent, selon toute probabilité, se formuler ainsi :



Rhodamine



Anisoline

dans lesquelles R^1 et R^2 sont des radicaux alcooliques qui peuvent être identiques ou non.

La Badische fabriqua donc les anisolines par le procédé aux acides minéraux, et livra au commerce la rhodamine 3B et la rhodamine 6G ; c'est cette dernière qui est de beaucoup la plus importante par sa propriété de teindre directement les fibres végétales ; elle se vend environ 150 francs le kilogramme (6000 livres sterling la tonne). Comme ces produits furent vendus en Angleterre par la Badische Anilin und Soda Fabrik, et par la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, M. Monnet, se jugeant protégé par son brevet 4677, pensa à faire valoir ses droits et intenta le procès actuel.

La Badische, pour sa défense, produit les arguments suivants :

1° Les rhodamines dialkylées, et par conséquent la rhodamine 6G (éther éthylique de la diéthylrhodamine), ne sont pas revendiquées dans le brevet Monnet qui ne parle que des rhodamines tétralkylées.

2° Si les dialkylrhodamines étaient contenues dans ce brevet, ce serait revendiquer une découverte déjà mentionnée antérieurement dans le brevet allemand n° 44002 de la Badische Anilin und Soda Fabrik qui se rapporte à la conversion des dialkylrhodamines en produits plus alkylés sous l'influence des éthers halogénés des alcools ; par conséquent le brevet Monnet manquerait de nouveauté.

3° Le procédé appliqué, tel qu'il est décrit dans le brevet Monnet, ne conduit pas au résultat désiré dans le cas de la rhodamine 6G.

4° Le sel de potassium de Monnet est un corps qui n'existe pas, et comme l'invention qu'il revendique est la substitution d'un radical alcoolique au métal de ce sel, il ne peut pas breveter un procédé qui consiste à substituer un radical alcoolique dans un composé qui n'existe pas,

5° Le procédé d'éthérification de la Badische est différent de celui de Monnet ; donc il n'y a pas de contrefaçon.

Toutes ces questions ont été longuement discutées par les avocats en se basant sur les dépositions des experts. Il serait trop long d'entrer dans d'autres détails ; on trouvera la discussion résumée en quelque sorte dans le jugement que nous donnons presque *in extenso* :

Jugement (rendu le 10 avril 1897).

M. Wills : « La première question à déterminer est : Quelle est la base de la spécification ? Dans le brevet il est dit : « L'objet de cette invention est la manufacture de nouvelles matières colorantes que l'on peut convenablement appeler « anisolines » en partant de composés connus sous le nom de « rhodamines ». Une question subsidiaire, non sans importance, et dont il sera tenu compte plus loin, est : Ce brevet s'applique-t-il aussi bien aux dialkyl qu'aux tétralkylrhodamines ? Il n'est pas nécessaire, pour le présent, d'entrer dans cette question, et je veux admettre pour un moment que le brevet s'applique aux deux classes, ainsi qu'aux rhodamines non alkylées, de fait à toute la famille des rhodamines se trouvant dans le commerce ou non. J'ai bien garde, dans le premier examen du brevet, d'éviter toute matière à controverse.

Le brevet donne ensuite une formule qui me semble pouvoir être décrite comme une formule de sels formés par une rhodamine particulière avec des métaux monovalents. Je veux cependant plutôt la considérer pour le présent comme un simple spécimen destiné à illustrer la constitution des sels métalliques de l'entière famille des rhodamines. On peut voir que la formule contient l'expression OM^1, M^1 étant, comme le dit l'inventeur, un métal monovalent. Je ne m'arrête pas pour expliquer cette expression, car je ne le pense pas nécessaire pour l'objet présent. Il suffit de dire qu'il y a plusieurs métaux monovalents comprenant le potassium, le sodium, le lithium et l'argent. Il est clair, d'après cette formule, que M. Monnet croyait avoir obtenu un sel de rhodamine du type décrit. La suite du brevet indique que le métal de ce sel peut être remplacé par certains composés organiques appelés radicaux alcooliques simples ou composés, et l'auteur dit que c'est par cette substitution qu'il a réussi à produire ses nouveaux colorants dont la constitution est : (Voir la formule p. 177).

Je pense qu'il ne peut y avoir de doute, d'après le langage de la spécification, jusqu'à cet endroit. Ce sont bien les revendications 1 et 2 que l'auteur considère comme l'essence de son invention. Cela est clairement expliqué, illustré par la formule, et est mis hors de doute par le langage des revendications 1 et 2. La revendication 1 couvre « le procédé d'obtention de nouvelles matières colorantes, par substitution au métal des sels de rhodamines d'un radical alcoolique simple ou composé ».

La spécification continue par deux paragraphes qui ne sont pas une partie essentielle du brevet, car, à cet endroit, l'explication de l'objet visé par l'inventeur est complète au point de vue chimique. Mais ces paragraphes expliquent les analogies qui ont conduit l'inventeur à donner à ces substances le

nom d'anisolines. Ces paragraphes consistent essentiellement en un exposé symbolique du changement par lequel les phénols sont transformés en anisols, et par lequel un phénol d'un type particulier entrant dans la constitution de la rhodamine illustrée par la formule déjà mentionnée précédemment, est converti en son anisol correspondant. L'inventeur dit qu'il donne à ces nouveaux colorants le nom d'anisolines en raison des analogies montrées par ces transformations.

Il est un fait chimique qui n'est pas discutable : c'est que la transformation, décrite dans la formule, d'un phénol en anisol, ne peut être effectuée que par une double substitution, c'est-à-dire la substitution d'un métal à l'hydrogène de l'hydroxyle suivie par la substitution d'un radical alcoolique à ce métal. D'après cela, il est hors de doute que l'inventeur s'appuie fortement sur ce que je puis appeler l'élément métallique de sa spécification, et que la substitution qu'il fonde sur l'existence de cet élément est corroborée par ce que j'appelerai la section illustrative de la spécification. Je passe sur la formule qui est donnée (haut de la p. 178). La même supposition de ce que je puis appeler en langage vulgaire l'*hypothèse métallique* est admise dans cette formule ainsi que dans les autres. Le restant de la spécification comprend les exemples, exprimés autrement qu'en symboles, des procédés décrits précédemment, et des instructions détaillées d'un caractère expérimental pour la préparation d'un sel de potassium d'une rhodamine particulière et pour sa transformation en anisoline. Il y est suggéré que l'on peut employer des sels de rhodamines autres que celui particulièrement décrit. Dans l'exemple, on commence par prendre un chlorhydrate défini, qui est le sel commercial d'une rhodamine, et on donne la formule exprimant la manière d'après laquelle ce corps peut être transformé en sel de potassium : c'est une application de la formule générale. C'est en somme la première formule où K (potassium) est substitué à M^1 qui représente un métal monovalent. On nous dit ensuite comment nous pouvons préparer pratiquement le sel de potassium. Ceci est l'objet du premier paragraphe des données expérimentales, et ce sel de potassium est la substance qui doit subir les transformations ultérieures dont les détails sont donnés dans le paragraphe suivant. A l'exception d'un paragraphe additionnel, il n'y a rien de plus dans la spécification, sauf les revendications. S'il n'y avait pas de revendications, je ne vois pas comment il serait possible de mettre en doute que les deux points sur lesquels M. Monnet s'appuie du commencement à la fin, et qu'il fait ressortir aussi bien directement que par analogie dans les formules et dans les exemples sont : 1° L'obtention du sel métallique de la rhodamine ; 2° la substitution d'un radical alcoolique dans ce sel.

Il est admis que la première formule était neuve, et que, par elle, l'inventeur annonçait qu'il avait découvert un sel métallique dans lequel le métal pouvait être remplacé par des radicaux alcooliques. Les instructions soigneusement élaborées pour arriver au sel de potassium dont la production est considérée comme la fin du premier chapitre du procédé, et qui est en même temps le point de départ du deuxième chapitre, indiquent l'importance qui y était attachée par l'inventeur. De même sa présence dans toutes les revendications tend vers le même but.

Chacune de ces revendications mentionne comme invention la substitution de radicaux alcooliques au métal des sels de rhodamines « ainsi qu'il est décrit ci-dessus ». Il est admis que, jusqu'à la production du sel, la seule invention repose sur le fait qu'un sel métallique imprévu avait été découvert. L'expression symbolique du procédé est complétée à la fin de la seconde formule. La partie qui exprime la découverte du sel métallique est contenue dans la première formule. L'expression symbolique de la première formule, spécifiée pour le cas du sel de potassium, est contenue dans la dernière formule donnée sous le titre : « Exemple de la préparation du sel de potassium d'une rhodamine ». Elle indique le groupe particulier OK au lieu de OM^1, et le sel de potassium est le point de départ de la partie importante qui suit : « la transformation en anisoline ».

Pour le présent, je n'ai pas à m'occuper de savoir si la formule et le procédé son exacts ou faux, praticables ou impraticables, si ils contiennent ou non des erreurs, matérielles ou immatérielles. Ces considérations ne font que compliquer la question.

L'effet que peut avoir la formulation du brevet sur la validité, nouveauté ou contrefaçon, est en dehors de la question. M. Moulton, dans sa réplique aussi magistrale qu'ingénieuse, s'en est occupé avant d'aborder la question d'intérêt vital, c'est-à-dire l'objet même que Monnet revendique comme son invention.

Il me semble que, lorsqu'on a bien saisi que l'idée du sel métallique était neuve, et que l'inventeur la considérait comme telle, il est impossible, en appliquant les principes ordinaires de la formulation, de ne pas dire que ce sel est la racine même de l'invention. Comment le procédé d'obtention des anisolines par substitution d'un radical alcoolique au métal dans les sels de rhodamines pourrait-il avoir une signification autre que celle-ci : Revendication, comme procédé, du traitement (par substitution) de ce sel métallique.

Le procédé tout entier est revendiqué comme « ci-dessus décrit ». Mais la description s'accorde avec les revendications ; et elle fait ressortir, soit par les formules données, soit par la formule de transformation analogue des phénols ou anisols, soit encore par des explications données en anglais, ce que je puis appeler l'élément métallique du brevet.

D'après cela, il me semble que, lorsque l'inventeur revendique la méthode d'obtention des colorants par substitution au métal des sels de rhodamines d'un radical alcoolique *comme ci-dessus décrit*, il revendique, dans un langage qui ne permet pas de s'y méprendre, deux choses contenues dans son procédé, à savoir :

1° La création du nouveau sel.

2° la substitution du radical alcoolique au métal du sel, (quoique dans mon opinion) s'il revendique les deux ou seulement le second de ces éléments, le cas reste le même).

La troisième revendication est : « Comme produits nouveaux : les matières colorantes appelées anisolines et obtenues substantiellement de la manière indiquée », M. Moulton argue que les mots « obtenues de la manière indiquée » servent simplement à identifier les substances, et qu'en réalité ils

devraient être rayés et la revendication. En réalité, il faudrait lire : « Comme produits nouveaux : toute chose identique aux substances produites par mon procédé, quelque soit le procédé d'obtention ».

Dès le début, j'ai exprimé l'opinion que tel n'était pas le véritable sens de la phrase employée, et que la revendication était limitée aux couleurs obtenues par le procédé décrit ou (ce qui actuellement est la même chose) par tout autre procédé qui aurait à cette époque pu être considéré comme chimiquement équivalent à celui décrit. Et telle est encore mon opinion. La phrase « les anisolines obtenues de la manière indiquée » est très semblable à « des anisolines obtenues par mon procédé. » Je suis d'accord avec M. Moulton sur ce point. Cependant M. Moulton veut exclure le mot « obtenu » ou « qui sont obtenues par mon procédé » et veut considérer la phrase comme équivalant à « anisolines qu'il est possible d'obtenir par mon procédé, qu'elles soient obtenues de cette manière ou non. » Mon opinion est que si l'inventeur avait l'intention de s'exprimer ainsi, il aurait dû le faire pleinement.

Qui aurait pu supposer que les mots « obtenues par mon procédé » sont simplement des mots d'identification, et que, malgré ces mots, l'inventeur revendiquait le monopole qui couvrait tous les produits, même obtenus par un procédé différent ? Supposons que quelqu'un ait revendiqué la production des anisolines auparavant par quelque autre procédé, et que le brevet de M. Monnet ait été attaqué. Est-ce que sa réponse n'aurait pas été celle-ci. « Je ne revendique pas toutes les anisolines, mais seulement celles obtenues par mon procédé » ?

Je tranche la question de cette revendication 3, non pas parce qu'il ne pourrait y avoir de brevet pour toutes les anisolines comme produits nouveaux, mais, en adoptant les termes de Cotton dans le cas Voirwerck contre Evans, parce que ce n'est pas une revendication pour les anisolines seulement, mais pour celles obtenues d'après la méthode indiquée dans le brevet. Dans mon opinion, ce que l'auteur revendique comme produits nouveaux, ce sont les matières colorantes obtenues de la manière indiquée . .
. . . .

Quoique l'on fasse valoir que le procédé de la partie adverse est identique à celui de M. Monnet, et que cette identité constitue même, au point de vue sous lequel j'envisage le texte, une contrefaçon de la revendication 3, cette question a été si bien élucidée par la déposition de M. Bernthsen qu'elle ne figure même plus dans la réplique de M. Moulton.

Jamais un cas de contrefaçon de procédé ne s'effondra plus complètement.

M. le Dr Nœlting, apparaissant pour le plaignant, dit que d'après les connaissances que l'on possédait en 1892, le procédé de la Badische n'était pas chimiquement équivalent à celui de M. Monnet. Le Dr Bernthsen, chimiste principal à la Badische, a démontré qu'au point de vue chimique les réactions qui se passent dans les deux procédés sont essentiellement différentes. Il a fait sa déposition avec une franchise remarquable, et même avec impartialité. Plusieurs mois seulement après que la Badische eut acheté à M. Monnet le brevet allemand correspondant au brevet anglais dont il est question ici, M. Bernthsen fit en commun avec ses collaborateurs la découverte complètement neuve et inattendue que les rhodamines peuvent être éthérifiées par l'alcool et l'acide chlorhydrique, ce qui implique que les rhodamines peuvent se comporter comme des acides. C'est sur ce fait qu'est basé le procédé de la Badische.

Rien de cela n'est suggéré dans la spécification de M. Monnet, et par suite, c'est un cas aussi exempt que possible de toute ombre de contrefaçon, à moins que la revendication 3 couvre toutes les anisolines, quelle que soit la différence qui existe entre elles et les siennes, et quelque soit le procédé par lequel elles sont obtenues.

D'autre part, si dans la spécification de M. Monnet la revendication 3 possédait une application si générale, il importerait peu de savoir si la partie adverse était à l'abri de contrefaçon à la fois moralement et légalement ; pour cette raison, la revendication 3 devient le centre même de la controverse.

Avant de quitter la question du texte, je préfère aborder un autre point sur lequel la discussion a été longue et animée. La spécification inclut-elle les anisolines produites avec les dialkylrhodamines ? Pour éclaircir la question, je dois mentionner que les défendeurs ont fabriqué une anisoline appelée 3B. en partant de la tétralkylrhodamine. Ils l'ont fabriquée d'après la version allemande du brevet anglais de M. Monnet, lequel brevet allemand ils avaient acheté à M. Monnet. Mais cette couleur ne répondait pas aux exigences du commerce — ce n'était pas une bonne couleur — et ils ont cessé depuis longtemps de la fabriquer.

Ils fabriquent une autre couleur extrêmement précieuse, vendue au prix de 6000 livres la tonne, appelée 6G et faite d'après leur procédé en partant des dialkylrhodamines. Si la spécification ne couvre pas les produits de l'anisolisation des dialkylrhodamines, 6G serait hors de question. Si la spécification couvre les produits dérivés des dialkylrhodamines, 6G se trouve mêlé avec les autres éléments de la controverse.

A la date de la prise du brevet, on connaissait trois classes de rhodamines, les non alkylées, les dialkylées et les tétralkylées. Les tétralkylrhodamines étaient pratiquement les seules dans le commerce ; toutefois les autres étaient connues, et l'on avait essayé d'employer les non alkylées, mais elles n'étaient pas facilement solubles dans l'eau ; c'étaient des colorants presque sans usage. Cependant, comme substances chimiques, elles étaient parfaitement connues et étaient obtenues par differents procédés.

Le brevet commence ainsi « L'objet de cette invention est la manufacture de nouvelles matières colorantes en partant des composés connus sous le nom de « rhodamines ». Rien ne peut être plus général et je ne vois rien ici qui puisse limiter la spécification à la première, à la seconde ou aux trois classes. « Ces rhodamines, continue le brevet — et cette phrase aussi est générale — peuvent être obtenues par différents procédés en partant de sels dont la formule générale est... », ce qui est suivi par l'expression symbolique non pas des rhodamines ou de leurs sels en général, mais d'un sel d'une tétralkylrhodamine.

D'après cela, l'expression « formule générale » n'est pas bien choisie. Ce n'est pas une formule générale des sels de toutes les rhodamines, mais une expression générale pour les sels de toutes les rhoda-

mines avec les métaux monovalents. Les défendeurs disent que, puisque toutes les formules ne s'appliquent qu'aux tétralkylrhodamines, que celles-ci sont les seules employées dans l'industrie, et que dans l'exemple l'on part d'un composé tétralkylé, il y a une forte présomption que l'inventeur ne songeait qu'aux tétralkylrhodamines.

Je ne pense pas que cette façon de raisonner soit satisfaisante. Les phrases du commencement sont parfaitement générales. L'expression « formule générale » ne satisfait ni l'une ni l'autre des vues, et il est clair que l'inventeur donne, au lieu d'une formule générale, un exemple spécifique que l'on ne peut pas considérer comme couvrant tous les objets dont il est question dans le brevet. Je pense que l'expression « formule générale » signifie une formule qui peut être regardée comme typique. Il reste à déterminer jusqu'à quel point elle est typique. Je pense que ceux qui voudraient enlever aux expressions « les composés appelés rhodamines » et « ces rhodamines » leur signification naturelle, comme couvrant toutes les rhodamines sans exception, n'y réussiraient pas. Je pense, de plus, qu'à la page 2 il existe un passage qui, une fois compris, tranche la question en montrant que les composés dialkylés sont inclus. Il dit « 6 kilogrammes du sel de potassium d'une diméthyle-méta-amido-phénol-phtaléine, ou la quantité correspondante du sel d'une autre amido-phénol-phtaléine (ce qui devrait être lu « d'une autre méta-amido-phénol-phtaléine) ou méta amido-crésol-phtaléine, diméthylée ou diéthylée », etc... Je dois dire d'abord qu'il y a des rhodamines dans lesquelles le crésol prend la place du phénol, mais qui sont très analogues ; que méta-amido-phénol-phtaléine signifie une rhodamine du type phénol et méta-amido-crésol-phtaléine une rhodamine du type crésol ; que ces noms peuvent être précédés de diméthyle, diéthyle, diamyle, etc. ; que, suivant la nomenclature actuelle, lorsque les préfixes diméthyle ou diéthyle, etc., se trouvent devant méta-amido-phénol-phtaléine ou méta-amido-crésol phtaléine, ils sont employés sans aucun doute pour qualifier l'amidogène du phénol ou du crésol, suivant le cas, et que, lorsqu'ils sont ainsi employés, ils indiquent qu'une rhodamine du type phénol ou crésol est tétralkylée. Je n'ai pas besoin d'essayer de donner une explication symbolique de ces idées. Il suffit de dire que les dépositions de chimistes distingués semblent établir ce que j'ai exposé, et qu'il n'y a pas de contradiction sur ce point.

Il est clair aussi (quelque curieux que cela puisse paraître), que, dans l'expression méta-amido-phénol-phtaléine ou méta-amido-crésol-phtaléine, les préfixes diméthyle, diéthyle, etc., qualifient le phénol ou le crésol, ce qui indiquerait sans aucun doute une tétralkylation, mais que, lorsque l'expression diméthylée, etc., est employée, elle porte invariablement sur le tout ; dans le cas présent, cela indique un sel d'une dialkylrhodamine, l'alkyle étant du méthyle, éthyle, etc.

Nous pouvons maintenant traduire la phrase ainsi : « Six kilogrammes du sel de potassium d'une tétralkylrhodamine phénolique, ou d'une autre dialkylrhodamine phénolique ou crésylique ». Il me semble impossible de ne pas admettre que les produits dialkylés étaient en vue.

« Dialkylée » doit se raporter aux rhodamines crésyliques, et il me semble hors de doute qu'il y a là une allusion à l'application du procédé à des composés alkylés appartenant à la série des rhodamines. On dit qu'il n'existait pas de dialkylcrésols connus à cette époque ; mais la réponse est que les rhodamines phénoliques et crésyliques sont si étroitement analogues, qu'aucun chimiste expérimenté n'aurait eu de difficulté à préparer des rhodamines crésyliques dialkylées en suivant la même méthode que pour les rhodamines phénoliques dialkylées.

. . . .

Il est abondamment prouvé que la spécification n'est pas aussi bien rédigée qu'elle devrait l'être ; mais il me semble suffisant pour le moment de dire qu'elle renferme une indication qui ne permet pas de s'y méprendre : il y a au moins une rhodamine dialkylée qui y est formellement mentionnée. J'admets, maintenant que j'ai entendu toutes les dépositions sur ce qu'un chimiste habile a ou n'a pas besoin qu'on lui dise, qu'une telle indication lui aurait clairement fait penser que toute la famille des rhodamines non alkylées, dialkylées et tétralkylées, est comprise dans la spécification.

J'ai fini avec la première question de texte, et je passe à ce qui me semble être la seconde dans l'ordre logique.

Le brevet, tel que je le formule, est-il valide ?

Jusqu'à présent, j'ai évité de faire allusion au fait remarquable sur lequel repose une grande partie de la présente action.

Le sel métallique, lequel est indubitablement le point de départ du procédé revendiqué, non seulement n'existe pas, mais il est impossible. M. Monnet, avec une confiance dans les symboles que je n'ai pas la prétention de comprendre, soutient que la première phase du procédé décrit le conduit au point de départ de sa revendication, et lui donne un sel de potassium. La plus simple des expériences lui aurait montré que ce sel n'existe pas, et il est admis maintenant que c'est un produit impossible à obtenir. Comment y est-il arrivé théoriquement, nous ne savons. Mais les faits subsistent.

Quand il dit : « Je revendique la méthode d'obtention des anisolines par substitution d'un radical alcoolique au métal des sels de rhodamines, il est censé substituer un radical alcoolique dans un composé non-existant et impossible. C'est réellement la base du chlorhydrate de rhodamine qu'il obtient, et qui est le point de départ de la préparation. Il me semble, en regardant ce qu'il revendique dans des termes indiscutables, que cela ne peut être une revendication valable.

Les réactions chimiques représentent certainement des parties constituantes d'un procédé chimique, aussi bien que l'admission de vapeur dans un cylindre, la chute d'un marteau etc., sont des parties d'un procédé mécanique.

Si, dans ce brevet, il se trouve un point sur lequel on insiste plus que sur les autres comme étant son essence, c'est la réaction chimique ou le groupe de réactions qui indique la substitution d'une chose impossible.

D'autre part, on nous dit : « Ceci n'est qu'une erreur de théorie. L'inventeur décrit son procédé. Il « arrive à une rhodamine base qu'il appelle un sel, mais il ne prend cette substance que comme point

« de départ d'un nouveau procédé qui donne le résultat désiré. Il aurait aussi bien pu l'appeler fleur de « cerisier ou vinaigre de framboises (pourvu que le public ne puisse obtenir une chose de ce nom que « par le procédé décrit) ; il aurait eu tout aussi raison, et l'erreur eût été tout aussi insignifiante ». Cet argument est attrayant, mais je ne pense pas qu'il soit valide.

Il y a une question que je ne veux pas discuter à présent : le procédé est-il applicable ? Mais, laissant ce point de côté, je suis naturellement obligé d'accepter ce que des témoins éminents et, je suis heureux de le dire, dignes de confiance, déposent.

Il est clair que M. Monnet pensait avoir fait une grande découverte en produisant son sel métallique comme point de départ.

Le procédé, depuis la ligne 5 jusqu'à la ligne 25 de la page 2, c'est-à-dire jusqu'à la formation du sel et même jusqu'à la formation de l'anisoline, n'était pas nouveau, sauf la formation supposée du sel de potassium et une légère variation de température. On peut trouver tout cela dans les brevets allemands de la Badische. Il me semble que la variation de température ne peut avoir que de très faibles conséquences. Le D[r] Friedländer dit que la troisième portie des instructions commençant à la ligne 26 n'est pas indispensable, et un expert du plaignant a même dit que le brevet aurait été mieux sans elles. Du moment que les instructions étaient sans importance, et que leur évidence était telle qu'un bon chimiste n'en aurait pas eu besoin, il était nécessaire (en ce qui concerne le procédé) de trouver quelque chose de nouveau avant d'arriver à la ligne 25 de la page 2, et l'on comprend l'importance qu'il y avait pour M. Monnet à donner un nouveau caractère à son procédé en faisant valoir le plus possible le sel métallique qu'il croyait avoir découvert. D'après cela, il me semble qu'en tant que procédé, il fait du sel métallique le pivot de son invention. S'il avait proposé de partir de la base de la rhodamine (ce que son sel métallique était en réalité), il aurait naturellement été obligé de revendiquer un procédé en partant de la base. Mais, ainsi que nous l'a dit le D[r] Friedländer, il était impossible à un chimiste possédant les connaissances de l'époque, de dire si la transformation de la rhodamine en anisoline pouvait être effectuée par le même procédé que la transformation du sel métallique.

Il me semble que l'on peut considérer la question de deux façons différentes, qui sont également fatales pour le brevet.

On peut dire : « Vous revendiquez un procédé impossible », ce qui ne peut pas faire l'objet d'un brevet. Ou bien l'on peut dire que la spécification de M. Monnet, en dehors des revendications, ne décrit pas réellement un procédé dépendant du sel métallique. Donc : « Vous revendiquez un procédé qui n'est pas celui que vous avez décrit », ce qui est également fatal.

D'après cela, je suis d'avis que le brevet n'est pas valide.

Je vais m'occuper d'une façon très succinte de la question qui reste, c'est-à-dire : Le brevet a-t-il été anticipé ? et les données permettent-elles d'arriver au résultat ? La discussion, pour ce qui concerne l'anticipation, est très difficile à suivre par suite de son caractère technique, surtout pour une personne qui n'est pas bien versée dans la chimie organique. M. Moulton, qui est évidemment un excellent chimiste, a donné une excuse aux difficultés que j'éprouvais, en disant que lui et ses amis ont été instruits pendant trois ou quatre semaines avant de comparaître à la cour, et qu'ils ont éprouvé beaucoup de difficulté pour saisir le sens des réactions compliquées qui se passent.

C'était, pour moi, comme si j'avais été appelé à appliquer le calcul différentiel au problème le plus difficile, avant d'avoir été initié à cette méthode puissante, mais ardue, qui traite de quantités abstraites et de relations infinitésimales.

La difficulté principale était certainement de dégager de cet amas de considérations scientifiques les points qui pouvaient avoir un rapport direct avec les questions à résoudre.

On a livré une véritable bataille pour savoir quel était le sens de l'expression « leurs homologues ». L'on a amené sur le terrain des groupes amido, non-amido, des noyaux à droite, et à gauche, des formules, des composés étranges qui ont une signification pour les chimistes, et que je semblais saisir de temps à autre, mais simplement pour les oublier de nouveau ; on a fait manœuvrer ces choses comme les pièces d'un jeu d'échecs.

Mais il me semble que le résultat net de l'enquête peut se résumer en une ou deux sentences très courtes. L'anticipation suggérée repose sur ceci : Les brevets de la Badische Amlin und Soda Fabrik l'avaient conduite à préparer une substance qui consistait en un mélange d'anisolines et de rhodamines. Mais personne ne savait qu'il en était ainsi. Si le procédé de M. Monnet va bien, il a pu séparer les anisolines et produire ainsi des matières colorantes bien meilleures que le mélange. Il me semble que, quelle que féconde que soit la suggestion qui se trouve enveloppée dans l'expression « et leurs homologues », et sur laquelle les experts diffèrent d'opinion, ceci ne constitue pas le genre d'anticipation capable d'endommager un brevet. Mais le procédé décrit, est-il applicable et produit-il une anisoline pratiquement pure, ou bien n'en n'est-il pas ainsi, et produit-il, entre les mains d'une personne compétente et de bon vouloir, une substance analogue au mélange dont on vient de parler, ou même encore un produit plus mauvais ? Cette question ne s'applique qu'aux dialkylrhodamines. Quant aux tétralkylanisolines, il est admis qu'on peut les obtenir par ce procédé.

Il est étonnant qu'une telle question soit laissée dans le doute Cependant il existe sur ce point les dépositions les plus contradictoires, dépositions qui, j'en ai la certitude, ont été données avec une égale bonne foi par les deux adversaires, et qui représentent les résultats d'expériences conduites par les experts des deux parties avec un parfait bon vouloir de réussir. Supposant que l'on avait formulé des doutes sur la loyauté des efforts faits par les experts des défendants pour appliquer le procédé, j'ai surveillé leur maintien et le style de leurs réponses avec la plus grande attention, et je suis parfaitement convaincu qu'ils ont fait de leur mieux pour appliquer la réaction qui nous occupe. Et si je cite particulièrement M. le professeur Meldola, ce n'est pas pour faire une comparaison irritante, mais parce que ce sont les réponses de M. le professeur Meldola qui ont ôté tous les doutes que j'éprouvais en ce qui concerne la grande latitude réclamée par le plaignant pour l'application de son procédé, ainsi que les

grandes modifications qu'un chimiste habile et ayant la volonté de réussir doit être capables d'introduire dans le mode opératoire.

Le résultat fut que les experts des plaignants obtinrent un succès presque complet, et que les experts des défendeurs obtinrent seulement 17 $^0/_0$ environ d'anisoline souillée par 83 $^0/_0$ de rhodamine, c'est-à-dire un produit tout à fait différent de celui indiqué dans la spécification.

Il y a encore deux ou trois autres faits à mentionner.

Premièrement : Les experts des défendants prétendent ne pas avoir éprouvé de difficulté dans l'application du procédé aux rhodamines tétralkylées.

Deuxièmement : La Badische a acheté à M. Monnet le brevet allemand qui, pratiquement, est l'équivalent du brevet anglais considéré dans ce cas, sauf qu'il ne se rapporte qu'aux rhodamines tétralkylées commerciales — c'est tout au moins ce que dit M. Bernthsen. D'après cela, ils n'avaient pas essayé le procédé appliqué aux dialkylrhodamines. La déposition de M. Monnet aurait pu être acceptée pour ce qui concerne ses travaux personnels, mais il n'a pas été appelé.

Ce qui est plus important, c'est que, quoique le brevet de M. Monnet date de cinq ans, on n'a pas réussi à prouver qu'une once de dialkylanisoline faite par son procédé ait jamais été placée sur le marché. M. Monnet est un manufacturier, et quoiqu'il importe peu, pour la question de contrefaçon, de savoir comment il fabrique ses couleurs, la preuve que son procédé a été employé industriellement aurait été d'une valeur bien plus grande que les dépositions de chimistes qui n'en ont obtenu que quelques grammes dans un tube à essais.

Que dois-je conclure en ce qui concerne la possibilité d'appliquer le procédé ? Il me semble assez difficile d'arriver à une conclusion positive. D'une part, les plaignants ont appelé un très grand nombre de témoins qui ont fait plus d'expériences que ceux des défendants ; et probablement, comme type de « *l'experimentateur habile* ». M. Green, qui possède des connaissances pratiques en teinture, a plus d'autorité que les autres chimistes éminents qui ont déposé. Cependant, le Dr Liebmann qui figurait pour la Badische a aussi une certaine expérience dans la partie commerciale et pratique des matières colorantes. Je suis entièrement satisfait de la bonne foi du Dr Liebmann, ainsi que de son désir de suivre exactement le procédé typique décrit par M. Nœlting, afin de découvrir, si possible, la cause de la discordance remarquable qui existe entre les deux camps des experts. Si j'avais à conclure d'après les dépositions telles qu'elles subsistent à présent, je dirais que le succès ou l'insuccès dépendent probablement d'une cause très subtile qui n'a pas encore été découverte, et qui n'est pas indiquée par la spécification. Je ne crois pas que cette conclusion surprendrait quiconque a assisté aux débats depuis une quinzaine de jours.

La question de l'identité du produit obtenu par le procédé du plaignant et de la rhodamine 6G est compliquée par le même doute qui règne sur la question de l'application possible ou impossible du procédé, et je ne pense pas qu'elle puisse être résolue sans investigation ultérieure.

Il me semble que le plaignant lui-même n'a pas obtenu le genre de résultat auquel sont arrivés le Dr Friedländer et quelques autres experts de M. Monnet ; car s'il avait obtenu une solubilité complète comme ces experts l'ont obtenue, il n'aurait pas recommandé (à la page 2 du brevet), d'ajouter de l'acide chlorhydrique, addition qui, d'après le Dr Friedlander, avait pour but de dissoudre quelque chose qui ne l'était pas jusque là.

Le Dr Friedländer considère ces indications comme complètement inutiles, et lui-même n'a pas employé d'acide chlorhydrique ; il a obtenu une parfaite solubilité sans son emploi.

Le Dr Armstrong a obtenu 60 $^0/_0$ de matière soluble et 40 $^0/_0$ de matière insoluble qu'il considère clairement comme n'étant pas de l'anisoline, et cette circonstance ne fait que renforcer l'idée que j'ai exprimée, à savoir que certaines conditions subtiles non encore découvertes influent sur la marche du procédé à cet endroit. Les résultats du Dr Dewar sont identiques que ceux du Dr Armstrong . . .

. . . .

Si j'ai raison dans le reste de mon jugement, il n'est pas nécessaire de décider ici une question qui me paraît remplie de doutes et de difficultés.

Il me semble qu'une grande partie de la réplique de M. Moulton tendait à montrer que M. Monnet avait fait une grande découverte et, que sa spécification avait un grand mérite. On me demandait en somme de modifier la spécification d'une manière telle que beaucoup de choses y seraient inclues, qui en réalité n'y sont pas.

Il est évident même, d'après ce court examen du cas, que M. Monnet, dont la découverte réelle semble être que la Badische avait fait des anisolines sans le savoir, a dû éprouver de grandes difficultés pour formuler ce qui était son *invention* et pour distinguer ce qui était sa *découverte* ; et il a été plus ou moins forcé de disposer sa spécification comme il l'a fait, car s'il avait revendiqué simplement les produits sans mentionner le procédé, il se serait jeté dans d'autres difficultés d'un caractère très sérieux.

D'après toutes les raisons que j'ai énumérées, je rends mon jugement en faveur des défendeurs (Badische Anilin und Soda Fabrik, et Société pour l'Industrie chimique à Bâle).

Telle est la fin de cette phase de la question.

Comme on le voit, le juge n'a pas trouvé qu'il y eut contrefaçon de la part de la Badische, et de plus il a déclaré non valide le brevet par lequel M. Monnet se croyait protégé.

La phase suivante du procès est une action de la Badische contre M. Monnet, pour empêcher ce dernier de fabriquer les anisolines. Nous en donnerons prochainement le jugement.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Procédé de tannerie des peaux et pelleteries, Addition au brevet n° 91822 (Br. 19267), C.H. Boehringer, fils, à Nieder-Ingelheim-sur-Rhin. — (Br. allemand, B. 20568. — 29 mars 1897. — 31 mai 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet principal, consistant à suspendre d'abord la peau dans un bain d'acide chromique, à l'exprimer et la passer ensuite dans un bain de lactate.

Description. — On immerge les peaux dans un bain d'acide chromique — ou un bain contenant de l'acide libre préparé par exemple avec du bichromate, du sel marin et de l'acide sulfurique. Lorsque la peau est pénétrée de ce liquide jusqu'au cœur, on l'enlève, l'exprime et la suspend en bain à 2 °/₀ de lactate, chauffé à une température de 35° environ. Ce moyen empêche le gonflement exagéré de la peau et réalise une notable économie sur le procédé décrit dans notre brevet principal.

Procédé pour éliminer la chaux des peaux et pelleteries après chaulage, A. Brogard, à Morhange (Alsace-Lorraine). — (Br. anglais, n° 23310, du 5 décembre 1895.)

Après traitement à la chaux et épilages, on passe les peaux, pour les débarrasser de chaux, dans un bain d'acide sulfurique dilué ou dans un bain de potasse (?). Ce dernier convient surtout pour les peaux tendres ; l'acide sulfurique, au contraire pour les cuirs à semelle. Après traitement dans ces bains, durant quelques minutes, on immerge les peaux dans l'eau pure, puis on les soumet au travail de rivière jusqu'à parfait nettoyage.

Procédé de tannage rapide, L. Schwede, à Varsovie. — (*Privilège russe*, n° 110, du 30 juin 1896 (Ch. Ztg.)

Les peaux chaulées, puis nettoyées à la rivière, sont plongées dans de l'essence de térébenthine d'où on les extrait aussitôt pour les porter dans un cylindre rotatif où elles sont soumises à l'action de liquides tannants. Ceux-ci sont constitués par une solution plus ou moins étendue d'un extrait tannique additionnée de 1/2 °/₀ de glycérine brute et d'une petite proportion d'alun. Pour une peau de vache on emploie environ 200 litres de bain. Au moyen d'un regard percé dans l'axe du tambour, on suit les progrès de l'opération ; lorsque le liquide ne produit plus d'écumes par l'agitation, on ouvre l'appareil et remplace le premier bain par un second plus concentré.

Après la seconde opération, le tannage peut être considéré comme terminé, à moins qu'on n'observe une forte odeur d'hydrogène sulfuré ; dans ce cas, on vide tout le contenu de l'appareil, peaux et liquide, dans une fosse où l'on ajoute une dose supplémentaire d'extrait tannique et de borax et où on laisse macérer encore les peaux pendant quelque temps.

La concentration des bains et la durée de l'opération varient naturellement suivant la sorte de peaux que l'on traite. La durée totale du tannage est de trois à six jours au plus.

Nouveau procédé de tannage des peaux, C. Kness, à Ontario, et D. W. Alexander, à Toronto (Canada). — (Br. anglais, n° 22714, du 27 novembre 1895.)

Les peaux dépilées et gonflées par les procédés habituels passent successivement dans deux bains, dont l'un est monté avec du bichromate de potasse, de l'acide sulfurique, une graisse animale (huile de pieds) et de l'eau, le second avec hyposulfite de sodium, acide sulfurique, huile de pieds et eau. Chacun de ces bains peut être employé comme premier ; on y plonge les peaux jusqu'à ce qu'elles soient imbibées à fond, puis on les passe dans l'autre bain, les rince et les abandonne à la dessication.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé d'épuration d'eaux résiduelles, Dr O. Kaysser, à Dortmund. — (Br. allemand, K. 12276. — 7 novembre 1894. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de clarification d'eaux résiduelles, consistant, après avoir, le cas échéant, rendu les eaux alcalines par une addition de chaux, à y délayer une bouillie de silicate basique de chaux et y verser ensuite une dissolution d'alun.

Description. — On calcine pendant longtemps à température élevée un mélange d'acide silicique (sable) et de chaux en excès, tous deux finement pulvérisés. Le silicate basique ainsi obtenu est broyé et mis en bouillie avec de l'eau.

Les eaux à épurer sont rendues alcalines, si elles ne le sont pas de nature, par une addition de lait de chaux, puis mises en contact pendant assez longtemps avec une dose convenable de silicate basique de chaux. On ajoute ensuite, en remuant, une dose d'alun proportionnée à la fois à la quantité de silicate de chaux employé et au degré d'impureté de l'eau. On laisse reposer et sépare les boues par un filtre ou simplement par dépôt.

Procédé d'épuration des eaux vannes, G. C. Purvis, à Edimbourg. — (Br. anglais, 20366, du 29 octobre 1895.)

L'eau à épurer est traitée dans un récipient approprié par un mélange de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone et de gaz sulfureux ; on y délaie ensuite un excès de chaux, sous forme de lait de chaux, avec ou sans addition d'un sel de fer, d'alumine ou autre analogue.

On peut renverser l'ordre des opérations : ajouter la chaux d'abord, et traiter ensuite par le mélange de gaz carbonique et sulfureux.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

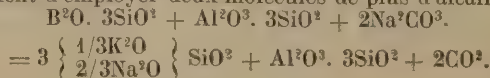
Procédé pour rendre soluble au citrate le phosphate tricalcique de l'apatite ou d'autres phosphates minéraux analogues, G. E. Broms, à Stockholm. — (Br. danois, n° 1002, du 28 janvier 1896.)

On calcine le minéral phosphaté finement pulvérisé avec une proportion convenable d'alcali caustique ou carbonaté. Il se forme un phosphate sodique (ou potassique) et calcique, un tétraphosphate, insoluble dans l'eau mais soluble dans le citrate d'ammoninm ; on a :



$$9CaO.\ 3P^2O^5 + CaF^2 + 3Na^2CO^3 = \left.\begin{matrix}10CaO\\ 2Na^2O\end{matrix}\right\} 3P^2O^5 + 2NaF + 3CO^2.$$

Cette formule exige trois molécules de soude pour une molécule d'apatite. Si cette dernière est mélangée de feldspath, il convient d'employer deux molécules de plus d'alcali :



$$B^2O.\ 3SiO^2 + Al^2O^3.\ 3SiO^2 + 2Na^2CO^3.$$

$$= 3 \left\{\begin{matrix}1/3K^2O\\ 2/3Na^2O\end{matrix}\right\} SiO^2 + Al^2O^3.\ 3SiO^2 + 2CO^2.$$

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MEDICAL ET DIVERS

Procédé de purification du camphre, J. R. France, à New-York. — (Br. américain, n° 574725, du 5 janvier 1897 (Chem. Ztg.)

Le camphre brut est dissous dans du naphte ou dans tout autre solvant hydrocarboné analogue plus léger que l'eau. Par le repos, la solution s'éclaircit et abandonne l'eau du camphre brut en un couche que l on sépare. La solution limpide, au besoin filtrée, est évaporée à peu près à sec et laisse le camphre déshydraté en cristaux plus ou moins grenus suivant les conditions de la distillation. On sépare par l'essoreuse les dernières portions de liquide-mère.

Procédé de préparation de l'aldéhyde cinnamique, R. Ach, à Mannheim ; bénéficiaires : C. F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. américain, n° 581053, du 20 avril 1897.)

Une dissolution alcoolique d'aldéhydes benzoïque et acétique est traitée, à basse température, par une lessive concentrée de soude caustique. On maintient le mélange en continuelle agitation, et. après plusieurs heures de contact, on isole l'aldéhyde cinnamique formée en étendant avec de l'eau, neutralisant à l'acide chlorhydrique, reprenant à l'éther et rectifiant dans le vide. Nous reviendrons sur ce procédé lorsque le brevet allemand correspondant aura été exposé.

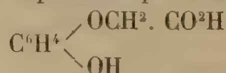
Procédé de préparation de l'acétanilide et de ses analogues, P. T. Austen, à Brooklyn, et H. C. Tuttle, à New-York. — (Br. américain, 518384. — 9 mars 1897.)

Au lieu d'employer à la préparation de l'acétanilide, de l'acétoluide et de leurs analogues, de l'acide acétique cristallisable, les auteurs emploient de l'acide acétique plus ou moins étendu et chauffent le mélange de cet acide et de l'amine en autoclave, à une température supérieure au point d'ébullition du mélange.

Procédé de préparation d'acide pyrocatéchine monacétique, Wilh. Majers, à Falkenberg-Grunau. — (Br. allemand, 87336, du 21 avril 1895.)

Au lieu du procédé de préparation indiqué dans le brevet M. 11962 (*M. Sc.*, brevets 1896, p. 121), on fait agir ici une molécule d'acide monochloracétique sur une molécule de pyrocatéchine en présence d'alcali caustique ou carbonaté.

L'acide obtenu, dont la constitution est représentée par la formule :



$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OCH^2.\ CO^2H \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

est assez soluble dans l'eau ; il s'en sépare en aiguilles blanches fondant à 131°.

Le sel sodique est employé comme médicament antituberculeux au lieu du guayacol ou du carbonate de guayacol. Il réussit aussi très bien dans l'anorexie.

Procédé de préparation d'un dérivé soufré des éthers cinnamiques, Farbenfabriken, anciennement Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand, 87931. — 27 avril 1895.)

Lorsqu'on chauffe avec du soufre l'éthylène ou ses dérivés comme le stilbène, le méthoxystilbène. il se forme du thiophène ou un analogue. La réaction se passe de même avec l'acide cinnamique et donne naissance à deux diphénylthiophènes isomériques :



$$2C^9H^8O^2 + 3S = C^4H^2\ (C^6H^5)\ ^2S + 2CO^2 + 2H^2S.$$

On chauffe le mélange de soufre et d'acide cinnamique vers 230-240° pendant plusieurs heures.

Cette même réaction, appliquée à un éther cinnamique. engendre un composé soufré ; mais celui-ci n'appartient plus à la série du thiophène et se forme avec perte d'alcool. Le produit recristallisé dans l'alcool ou l'acétone est en tables ou feuillets jaunâtres fondant à 117°, dont l'analyse a conduit à la formule :



$$C^9H^6S^2O$$

Il est intéressant par ses propriétés thérapeutiques.

Procédé de préparation d'un produit de condensation de l'acide salicylique et de l'acide gallique, O. Doebner, à Halle s/S. — (Br. allemand, D. 7386. — 2 mars 1896. — 28 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit de condensation de l'acide salicylique avec l'acide gallique par l'action d'un agent déshydratant comme l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure ou le pentachlorure d'étain, l'acide oxalique anhydre, l'acétate de sodium déshydraté, etc., sur un mélange des acides salicylique et gallique ou de leurs sels.

Description. — Dans un alambic relié à un réfrigérant à reflux et chauffé au bain d'huile, on charge :

Acide salicylique	40 parties
Acide gallique	56 »
Oxychlorure de phosphore	160 »

et l'on chauffe peu à peu jusque vers 130°C. Il se déclare au début une vive réaction avec abondant dégagement de gaz chlorhydrique ; la masse se colore en rouge, puis finalement en jaune clair. Au bout de deux heures environ, la réaction est achevée et le contenu de l'appareil est pris en une masse dure. On élimine l'excès d'oxychlorure de phosphore ainsi que l'acide métaphosphorique formé par l'éther, reprend ensuite par l'eau glacée additionnée de carbonate de sodium qui dissout les acides non condensés, et finalement, après avoir broyé le produit, on le lave à plusieurs reprises à l'eau chaude. Le produit de condensation obtenu est utilisé en médecine.

Procédé de préparation d'un dérivé dichloré de la benzidine, « Crumpsall Vale Chemical Works » Limited (Levinstein), à Manchester. — (Br. allemand, L. n° 10877. — 19 novembre 1896. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une base dichlorée dérivée de la benzidine, consistant à faire agir sur la diacet-benzidine, fondant à 315°, en suspension dans une liqueur acide, un sel hypochloreux et à saponifier la dichlordiacetbenzidine par les procédés connus.

Description. — Afin d'obtenir la diacetbenzidine en suspension à l'état ainsi finement divisé que possible, on en dissout 26 kg. 800 dans deux à trois fois son poids d'acide sulfurique à 90 %, à la température ordinaire, et verse la solution obtenue dans environ 400 litres d'eau glacée. On maintient constamment de la glace dans la liqueur pour en conserver la température voisine de 0° et l'on y fait couler, en mince filet une solution à 10 % de chlorure de chaux ou d'hypochlorite de sodium en proportion telle qu'il y ait en présence quatre molécules (?) de chlore actif.

La liqueur se colore au début en vert très foncé, puis elle se trouble et laisse déposer le diacet dérivé chloré en précipité cristallin blanc jaunâtre. On chauffe doucement la liqueur vers 40° C. et filtre.

Pour saponifier le diacet dérivé chloré, on le chauffe pendant trois heures au réfrigérant ascendant avec trois à quatre fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 %, jusqu'à ce que le produit soit devenu soluble en totalité dans l'acide dilué. On étend d'eau et déplace le chlorhydrate de dichlorbenzidine par addition de sel marin ; on isole la base libre par la soude.

Procédé de préparation d'un tribromosalol fondant à 195°, Dr J. Rosenberg. Berlin. — (Br. allemand, R. 10653. — 24 octobre 1896. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un tritromosalol fondant à 195°, capable de fixer des restes alcooliques ou acides, consistant à faire agir sur le salol un excès de brome sans le concours d'un agent recteur de brome.

Description. — Dans 8 parties de brome refroidi aux environs de 0° on délaie par petites portions une partie de salol. La réaction s'accompagne d'un abondant dégagement de gaz bromhydrique, et la masse devient presque solide. On laisse en contact pendant environ deux heures, puis élimine l'excès de brome au moyen de chloroforme ou d'un autre solvant analogue. On lave ensuite jusqu'à ce que le produit soit complètement blanc, et le fait ensuite cristalliser deux fois dans l'acide cristallisable. Le tribromsalol obtenu fond à 195° C.

Procédé de préparation d'une combinaison de la pipéridine et du guayacol, J Turner et Cie Limited, Queensberry (Angleterre). — (Br. allemand, T. 5239. — 29 décembre 1896. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une combinaison de la pipéridine et du guayacol consistant à faire agir ces deux substances l'une sur l'autre, avec ou sans le concours d'un agent de dilution ou de la chaleur.

Description. — Dans un récipient disposé pour être refroidi extérieurement, on charge :

Guayacol	24 kg 8
Pipéridine	8 kg. 5

Le mélange se concrète bientôt, surtout si l'on y verse quelques cristaux de la combinaison obtenue dans une précédente opération. On purifie par cristallisation dans la benzine de houille ou de pétrole, ou dans un autre solvant analogue.

On peut d'ailleurs faire agir les constituants l'un sur l'autre en dissolution dans un véhicule, benzine, essence de pétrole, etc. Aucun signalement du produit obtenu.

Procédé de préparation de vanilline-p-phénétidine « Vereinigte Chinin fabriken » Zimmer et Cie à Francfort s/M. — (Br. allemand, V. n° 2766. — 30 novembre 1896 — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de vanilline-paraphénétidine consistant à faire agir les deux constituants l'un sur l'autre et à purifier le produit condensé par simple cristallisation dans un solvant neutre, sans emploi d'un acide pour éliminer la base en excès.

Description. — On réunit et chauffe au bain-marie :

Vanilline	10 kilogrammes
Paraphénitidine	9 —
Alcool fort	20 —

Lorsque l'alcool a distillé, il reste dans l'appareil un gâteau solide constitué par le nouveau dérivé vanillique. On reprend par un solvant neutre comme la benzine ou l'éther de pétrole où la vanilline-p-phénétidine cristallise facilement et abandonne les traces de constituants non condensés. Le produit pur est en cristaux prismatiques jaunâtres, fondant à 100° et offrant une faible odeur de vanilline.

Procédé de préparation de dihydro-anhydroecgonine, de ses sels et éthers, Dr R. Willstaetter à Munich. — (Br. allemand, W. n° 12651. — 1er mars 1897. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dihydro-anhydroecgonine, de ses sels et éthers consistant à réduire l'anhydroecgonine, ses sels ou ses éthers par un métal alcalin, en solution alcaline.

Description. — Dans une solution bouillant dans un appareil à reflux, préparée avec :

Anhydroecgonine	100 grammes
Alcool amylique	500 centimètres cubes

On introduit en fragments de la grosseur d'une noisette :

Sodium	125 grammes

Lorsqu'il commence à se séparer de l'amylate alcalin, on ajoute une portion de 200 centimètres cubes d'alcool amylique, addition que l'on reprend à quatre ou cinq reprises. Après que tout le sodium est dissous, on laisse la liqueur se refroidir jusque vers 80° C. puis on l'agite avec 1 litre d'acide chlorhydrique à 20 %, et ensuite avec 1 litre d'eau. On réunit les deux liqueurs séparées de l'alcool amylique et les évapore à siccité. Du résidu formé de chlorure de sodium et du chlorhydrate de dihydroanhydroecgonine, on extrait ce dernier sel par l'alcool absolu.

Le rendement est presque théorique.

Procédé de préparation de dérivés iodés des combinaisons de l'amidon et des substances amylacées avec l'aldéhyde formique, Dr Alexander Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand, C. n° 6692. — 6 mai 1896. — 13 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés iodés des combinaisons avec l'aldéhyde formique de l'amidon et des substances amylacées (dextrine, gommes, composés pectiques, algues ou mousses contenant ces produits), combinaisons décrites dans la demande de brevet C. n° 6062, consistant à traiter ces combinaisons en suspension dans l'eau par la vapeur d'eau, et ensuite par l'iodure de potassium ioduré.

Description. — On délaie dans l'eau 100 grammes de l'une des combinaisons amylacées de l'aldéhyde formique décrites dans la demande de brevet C. n° 6062. Après avoir fait agir pendant quelques minutes la vapeur d'eau pour gonfler la combinaison, on ajoute une solution préparée avec :

Iode	20 grammes
Iodure de potassium	30 —
Eau	200 —

et laisse le tout en contact à une douce chaleur pendant quelques heures. Après refroidissement, on recueille sur filtre, lave à l'eau d'abord, puis à l'alcool, et sèche à 100° C.

Procédé de préparation d'acide urique et de ses dérivés alcoylés au moyen des composés pseudo-uriques correspondants, C. F. Bœhringer et fils à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand, B. 19472. — 7 août 1896. — 20 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation de l'acide pseudo-urique et de ses dérivés alcoylés en combinaisons uriques correspondantes consistant à chauffer les premiers avec de l'eau, en présence ou non d'un acide minéral.

Description. — L'acide pseudo-urique en poudre fine se dissout après quelques temps dans 500 fois son poids d'eau bouillante. Si l'on continue à faire bouillir à feu nu et qu'on réduise la liqueur au quinzième environ de son volume primitif, l'acide urique se sépare peu à peu en croûtes cristallines. On laisse refroidir, étend d'eau et recueille sur filtre. En partant d'acide pseudo-urique pur, le rendement en acide urique également pur et bien blanc dépasse 80 %.

Procédé pour insolubiliser la caséine, les albumoses et les produits de transformations liquides de la gélatine. Addition à la demande de brevet C. n° 5285. Chemische Fabrik auf Aktien (E. Schering). — Berlin. — (Br. allemand, C. n° 5295. — 4 octobre 1894. — 31 mai 1897.)

Objet du brevet. — Extension du procédé décrit dans la demande du brevet C. n° 5285 (insolubilisation de l'albumine et analogues à la caséine, aux albumoses et aux produits liquides de transformation de la gélatine.

Description. Exemple I. — Caséine.

A une solution alcaline de caséine contenant par exemple :

Caséine	100 grammes
Soude caustique (NaOH)	15 —
Eau	1 litre.

On ajoute en remuant :

Aldéhyde formique à 40 %	15 grammes

La solution reste limpide. On l'abandonne à l'évaporation sur des plaques de verre, porcelaine, zinc, etc.

Exemple II. — Caséine.

Soit une solution ammoniacale de caséine, contenant :

Caséine	100 grammes
Ammoniaque à 30 %	100 centimètres cubes
Eau, environ	1 litre.

On ajoute 8 grammes d'aldéhyde formique à 40 %.

Exemple III. — Albumose.

On opère de même avec les solutions d'albumose en employant :

Albumose	100 grammes
Eau	1 litre
Aldéhyde formique à 40 %	20 —

La liqueur limpide laisse après évaporation une couche insoluble sèche et non collante.

Exemple IV. — Produits solubles de transformation de la gélatine.

On fait bouillir durant 48 heures, en remplaçant de temps à autre l'eau évaporée :

Gélatine	75 grammes
Eau	500 —

On ajoute maintenant 4 gr. 2 d'aldéhyde formique à 40 %. La liqueur obtenue reste limpide pendant des semaines ; mais si on l'évapore à siccité, elle abandonne un résidu totalement insoluble dans l'eau.

Procédé de préparation d'une combinaison mercurique de la caséine. Addition au brevet nº 82951, « Farbwerke » Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand F. 9445. — 4 novembre 1896. — 31 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une nouvelle combinaison de la caséine, consistant à remplacer, dans le procédé du brevet nº 82951, les sels d'argent par le bichlorure de mercure.

Description. — A une dissolution de 5 kilogrammes de caséine sodique dans 50 kilogrammes d'eau, on ajoute une solution de 580 grammes de bichlorure de mercure dans 20 litres d'eau. Il ne se forme aucun précipité ; mais la liqueur, versée dans un excès d'alcool, donne un précipité floconneux, abondant, de caséine mercurique. On lave le produit à l'alcool, puis à l'éther.

La nouvelle combinaison contient 7 % de mercure. Elle se dissout assez abondamment dans l'eau chaude en une liqueur qui devient tout à fait limpide par addition d'une trace d'alcali (ammoniaque, bicarbonate de sodium, etc.)

Procédé de préparation d'un pyrogallate d'oxyiodure de bismuth. Addition au brevet nº 80399 (demande H nº 14862), F. Hoffmann, La Roche et Cie à Grenzach (Baden). — (Br. allemand, H. 18594. — 10 avril 1897. — 3 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un pyrogallate d'oxy-iodure de bismuth suivant le procédé du brevet nº 80399, en substituant l'acide pyrogallique à l'acide gallique, consistant à faire digérer molécules égales d'oxy-iodure de bismuth et d'acide pyrogallique, ou à précipiter une solution d'acide pyrogallique et d'un iodure soluble ou d'acide iodhydrique, en proportions équivalentes, par une solution acétique de nitrate de bismuth.

Description. Exemple I. — L'oxy-iodure préparé suivant les procédés connus en partant de 12 kg. 1 de nitrate de bismuth est soigneusement lavé et délayé en bouillie claire dans un assez grand volume d'eau où l'on dissout 3 kg. 1 d'acide pyrogallique. On chauffe doucement au bain-marie, en agitant de temps à autre jusqu'à ce que la masse ait pris une belle couleur orangée. On recueille sur filtre, lave à fond et sèche à basse température.

Exemple II. — Dans une solution préparée avec :

Iodure de potassium	8 kg. 3
Pyrogallol	6 kg. 3
Eau	150 »

on fait arriver, en mince filet, en remuant activement, une dissolution de :

Nitrate de bismuth	24 kilogrammes	Acétate de sodium	12 kilogrammes
Acide acétique à 60 %	48 —	Eau	100 —

Le mélange fait, on chauffe doucement pour favoriser la formation du pyrogallate d'oxy-iodure. Ce sel s'obtient ainsi à l'état d'extrême division ; sa décomposition par l'eau est assez lente.

Procédé de préparation d'acide imido-urique au moyen de l'acide imidopseudo-urique. Addition à la demande de brevet B. nº 19472, C. F. Bœhringer et fils à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand, B. 20406. — 2 mars 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour transformer l'acide imidopseudo-urique en acide imido-urique, d'après les indications de la demande de brevet B. nº 19472, consistant à chauffer l'acide imidopseudo-urique en solution dans un acide minéral.

Description. — On porte rapidement à 120°, en vase clos, un mélange de une partie d'acide pseudo-urique finement pulvérisé et de 3,5 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,19. On agite et maintient à 120° durant deux heures environ, puis on laisse refroidir.

Le produit est réchauffé vers 100° au bain-marie et jeté sur filtre. Le chlorhydrate imido-urique insoluble est lavé à l'acide chlorhydrique dilué. On en obtient la moitié à peu près du poids de l'acide imidopseudo-urique employé. Ce sel est dissous dans 30-35 parties d'eau bouillante avec le concours d'une lessive caustique ; on décolore au noir animal et déplace à chaud l'acide imido-urique par l'acide chlorhydrique.

Procédé de préparation de l'acide pyrocatéchine-p-sulfonique par fusion alcaline des acides m-halogène-phénol-p-sulfoniques, « Société chimique des usines du Rhône » anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand S. nº 9623. — 15 juillet 1896. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Le sel sodique de l'acide m-halogène phénol-p-sulfonique est fondu avec poids égal ou moitié de son poids de soude ou de potasse caustique, éventuellement sous pression, à une température voisine de 250° C.

Description. — On fond les proportions indiquées de réactifs dans une marmite autoclave à agitateur, en partant de soude en lessive à 50°B. et opérant avec les précautions habituelles ; on chauffe durant 8 à 10 heures un peu au-dessus de 250° C.

La cuite est reprise par l'eau, neutralisée par l'acide sulfurique étendu (30 % SO^4H^2), puis évaporée à cristallisation du sulfate de sodium. L'eau-mère est fortement colorée en violet et donne avec le perchlorure de fer la réaction verte caractéristique de l'acide pyrocatéchinemonosulfonique.

Procédé pour enlever les graisses des préparations de bacilles tuberculeux au moyen de l'éther ou d'autres solvants analogues, Société chimique des usines du Rhône, anciennement P. Monnet, Gilliard et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand, S. nº 10111. — 15 février 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour augmenter l'activité des préparations de bacilles tuberculeux destinées à l'immunisation des animaux et pour faciliter l'isolement de la substance active, consistant à enlever les corps gras des cadavres de bacilles par l'éther ou par un autre solvant analogue.

Description. — Les bacilles tuberculeux sont séchés à la température de 35°C, finement broyés et extraits pendant plusieurs heures dans un appareil de Soxhlet par l'éther ou par un hydrocarbure léger qui en élimine tous les composés de nature grasse.

Il suffit, après avoir chassé à une douce chaleur les dernières traces du solvant de faire macérer la préparation pendant quelques heures dans l'eau alcaline et de concentrer fortement pour obtenir un extrait propre pour les injections immunisantes. Il n'est pas indiqué de clarifier cet extrait par le filtre, car les portions non dissoutes (les débris ou cadavres de bacilles), conservent une partie de la substance active ; mais celle-ci s'absorbe par l'organisme des animaux injectés.

PHOTOGRAPHIE. — GRAVURE. — PROCEDES DE REPRODUCTION

Bain de renforcement à base de sels d'or et d'éthylènediamine, Dr Hans Luttke à Hambourg-Uhlenhorst. — (Br. allemand, L. n° 11090. — 16 février 1897. — 13 mai 1897.)

Objet du brevet. — Bain pour renforcer les images photographiques, obtenu en dissolvant dans un agent approprié, par exemple dans une solution de sulfocyanure alcalin, le précipité formé par addition d'éthylènediamine à la solution d'un sel d'or.

Description. — Le précipité formé par l'éthylènediamine dans une solution de chlorure d'or est dissous dans dix fois son poids de sulfocyanure alcalin ou de sulfocyanure d'ammonium. On étend suivant les besoins. Une semblable solution substitue de l'or à l'argent métallique même dans les clichés au bromure d'argent.

Procédé pour insolubiliser l'albumine et les corps analogues au moyen de l'aldéhyde formique, Chemische fabrik, E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, C. 5285. — 27 septembre 1894. — 13 mai 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé pour insolubiliser les albumines consistant à additionner des solutions d'albumine ou de substances analogues d'aldéhyde formique et à évaporer à basse température, avec ou sans addition d'un alcali ou d'un acide.

2°) Modification au procédé précédent consistant à traiter des couches d'albumine sèche, en totalité ou partie seulement soluble à l'eau, par des solutions aqueuses d'aldéhyde formique ; l'excès de réactif se dissipe durant la dessiccation des plaques.

Description. — Pour 1 kilogramme d'une solution à 10 % d'albumine d'œufs, on emploie environ 100 grammes d'aldéhyde formique à 40 % préalablement un peu étendue. On évapore à siccité, à basse température, sur plaques de verre, carton ou zinc.

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRÊTS

Procédé de mercerisation des fibres végétales, Thomas et Prevost à Crefeld, *privilège autrichien* du 3 mars 1897.

Le *Moniteur Scientifique* a publié *in extenso* le brevet allemand de juin, Thomas et Prevost (n° 85564, livraison de 1897, p. 89). Nous trouvons dans la patente autrichienne quelques détails nouveaux qui paraissent mériter attention.

Il n'est pas nécessaire, pour obtenir l'effet cherché, de mettre les fibres en tension avant la mercerisation. On peut tendre après immersion de la fibre dans le bain alcalin et contraction ; il importe seulement que cette tension subsiste jusqu'après lavage. Si la fibre tendue ou non est allongée durant le mercerisage au-delà de sa longueur primitive, elle peut ensuite être lavée, sans tension : elle ne se contracte pas autant, dans ce cas, que si elle est mercerisée sans tension ; plus celle-ci est énergique et moins il y a de retrait au lavage. Cette modification au procédé initial s'applique avec avantage aux filés peu retords.

Si l'on traite une fibre végétale par une lessive caustique à 10-12° B., on n'observe, à la température ordinaire aucun phénomène de mercerisation ; mais que l'on vienne à refroidir la fibre imprégnée avec cette lessive et à l'état de tension, à des températures inférieures à 0°, et la mercerisation se produit. On peut même, dans ces conditions, opérer avec des alcalis encore plus étendus. Pour fixer la fibre dans son état normal d'aggrégation, il suffit de la maintenir en tension jusqu'à ce que la température soit revenue vers 15-20° C. ; il n'est pas indispensable dans ce cas de procéder au lavage sur la fibre tendue.

Procédé d'imperméabilisation de tissus au moyen de solutions d'asphate, C. Baswitz à Berlin. — (Br. allemand, B. n° 17604. — 4 mai 1895. — 31 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'imperméabilisation de tissus au moyen de solutions d'asphalte additionnées de vaseline et éventuellement de couleurs d'aniline solubles dans les hydrocarbures ou corps gras.

Description. — On obtient de bons résultats avec les proportions suivantes :

Asphalte (de la mine de Saint-Valentin)	200	grammes
Vaseline.	20	—
Benzine (solvant naphta).	780	—

On imprègne suivant les procédés habituels. On peut modifier la couleur brune de cet enduit au moyen de couleurs d'aniline solubles dans les hydrocarbures.

Procédé de traitement de la soie brute, Ris-Kummer, à Bâle. — (Br. anglais, n° 15152. — 12 août 1895.)

La soie grège, à l'état de fil, flotte, tissu, etc., est soumise à l'action de l'aldéhyde formique à l'état

gazeux ou en solution étendue dans l'eau. Ce traitement insolubilise le grès, en sorte que la soie ne perd presque rien de son poids par des traitements à l'eau bouillante. Après lavage à l'eau et finalement à l'eau ammoniacale, ou après traitement par le gaz ammoniac, pour éliminer les dernières traces d'aldéhyde formique, on constate que la soie a gardé sa résistance initiale sans avoir subi de retrait. L'affinité pour les matières colorantes n'est pas la même que celle de la soie décreusée.

METALLURGIE. — METAUX

Procédé de préparation de sulfures doubles d'aluminium, Dr A. Peniakoff, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand P, n° 7769. — 23 octobre 1895. — 14 juin 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sulfures doubles d'aluminium avec d'autres sulfures métalliques, destinés à la préparation de l'aluminium ou de ses alliages par réduction au moyen de l'électrolyse ou sous l'action de gaz ; consistant à faire agir le sulfure de carbone, l'oxysulfure de carbone ou les vapeurs de soufre sur des aluminates dont la composition se rapproche de celle des formules M^3AlO^3 ou $N^3Al^2O^6$; dans ces formules M représente un métal monoatomique, N un métal diatomique. Avec ces aluminates, la réaction sulfurante endothermique, dans le cas de l'alumine libre, devient exothermique.

Description. — L'aluminate brut, obtenu suivant les indications du brevet n° 80063, en fondant la bauxite avec un sulfate alcalin et un sulfure, est extrait à l'eau. La lessive obtenue est concentrée. Elle contient un aluminate plus ou moins basique.

Pour obtenir un produit poreux, on y incorpore, avant de le dessécher complètement, une certaine proportion de charbon, de goudron ou autre substance organique. On calcine à température aussi élevée que possible. Le produit, réduit en menus fragments est soumis à la chaleur blanche, à l'action des vapeurs de soufre, de sulfure ou d'oxysulfure de carbone aussi longtemps qu'il se dégage encore de l'appareil du gaz sulfureux ou carbonique. Suivant les proportions du mélange et la température à laquelle on a opéré, le sulfure double est plus ou moins poreux, fritté ou même à demi fondu. Le produit poreux peut être réduit à l'état métallique par voie chimique, au moyen d'un réducteur gazeux. Les sulfures plus fusibles sont réduits électrolytiquement.

Procédé pour obtenir, au moyen du plomb pauvre, un plomb riche en métaux précieux, or et argent, Dr W. Feit, à Langelsheim. — (Br. allemand F, n° 9792 — 22 mars 1897. — 24 juin, 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'enrichissement des plombs pauvres, plomb d'œuvre, plomb dur et autres analogues consistant à soumettre le métal à une réaction oxydante ou sulfurante, dans de telles conditions qu'il reste un excès de plomb non attaqué. Les métaux précieux se concentrent dans ce résidu métallique.

Description. — Dans les opérations chimiques où l'on utilise le plomb comme réducteur ou désulfurant, on peut, au lieu de plomb pur, faire usage de plomb brut, contenant encore des traces de métaux précieux.

Ainsi, en attaquant du plomb d'œuvre par l'acide nitrique et calcinant pour séparer la litharge ou le minium, on obtient, si l'on emploie un excès de plomb d'environ 1/7, un culot métallique dans lequel s'est rassemblé tout l'argent du plomb mis en œuvre. Si l'on soumet ce métal enrichi à une seconde opération semblable, on obtient un alliage encore plus riche, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il devienne pratique d'isoler le métal précieux par une des méthodes connues.

On emploie d'une façon analogue le plomb brut pour la préparation des cyanures au moyen des sulfocyanures.

Procédé pour agglomérer l'oxyde d'étain finement divisé, H. W. von der Linde, à Krefeld. — (Br. allemand L, 11265. — 28 avril 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour agglomérer l'oxyde d'étain finement divisé en blocs, pouvant être réduits au haut-fourneau, consistant à employer comme liant un mélange de crasses d'étain ou d'acide silicique avec de la chaux et un alcali caustique (hydrate de sodium ou de potassium).

Description. — Pour former avec les dépôts d'oxyde d'étain pulvérulent des blocs maniables pouvant être réduits au haut-fourneau, sans introduire d'impuretés dans le métal, on se sert comme liant d'un mélange d'alcali caustique, de chaux vive et de scories d'étain. Le tout est empâté avec une proportion convenable d'eau, finement moulu et formé en briquettes ou fragments de forme quelconque que l'on dessèche à l'air libre ou dans une étuve tiède.

Procédé d'extraction de l'or et de l'argent, Dr F. W. Dupré, à Stassfurt. — (Br. allemand D n° 8125. — 16 mars 1897. — 5 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais ou des résidus aurifères au moyen d'une liqueur contenant un thiosulfate et un sel de fer avec ou sans addition d'un acétate ou d'un agent oxydant.

Description. — Une solution de thiosulfate (hyposulfite) de sodium traitée par de l'acétate ferrique ou par un autre acétate, par exemple un acétate alcalin ou alcalino-terreux et par le sulfate, le chlorure ou le bromure ferrique, fournit une liqueur rouge, qui dissout facilement l'or. Ce métal passe vraisemblablement sous forme d'aurothiosulfate.

L'emploi de cette liqueur pour l'extraction des minerais ou sables aurifères ne diffère pas de celui qu'on fait du cyanure de potassium pour le même usage.

Pour déplacer l'or de sa solution, on peut se servir du zinc ou d'un oxydant comme un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de sodium, ou encore soumettre la liqueur à un traitement électrolytique.

BREVETS DIVERS

Colloïdes solubles à base de gélatine, E. J. Mills, à Glasgow. — (Br. américain, n° 580323. — 6 avril 1897.)

La gélatine et les substances analogues se transforment en colloïdes solubles, lorsqu'on les met en contact, soit en poudre sèche, soit à l'état de gelée pulvérisée, avec des lessives alcalines, caustiques ou carbonatées, ou des sels alcalins, en liqueurs froides.

Composition ignifuge, Th. Gill à Varsovie. — (*Privilège russe* n° 119 du 30 juin 1896.)

Cette composition s'étend au pinceau sur les objets, bois, carton, étoffes, à rendre incombustibles, en couches plus ou moins nombreuses suivant les cas. Elle est formée de :

Graphite pulvérisé	100 parties	Sulfate de baryte	80 parties
Potasse (carbonate)	80 —	Colophane	10 —

en dissolution dans 20 parties d'alcool

Ocre	10 parties
Phosphate d'ammonium	20 —
Silicate de soude à 39° B	250 —

Procédé de préparation de décalcomanies imprimées ou photographiées, P. L. Hansen, à Odensee. — (*Br. suédois*, 7440. — 7 décembre 1895. (*Ch. Ztg.*)

Sur du papier ordinaire à la craie, on étend d'abord une couche de mastic en larmes en dissolution à 0,5 2 $^0/_0$ dans l'alcool, puis on applique au pinceau une pellicule à base de gélatine préparée avec :

Gélatine	5 à 10 parties	Glycérine	5 à 10 parties
Solution étendue (?) de chlorure de platine	12 à 16 —	Eau	65 à 78 —

A la liqueur chaude on ajoute une petite quantité d'alcool fort.

Cette pellicule reçoit l'impression, ou est recouverte elle-même d'une autre pellicule photographiée.

Procédé et appareil pour l'évaporation de solutions, particulièrement de solutions de colle-gélatine, à basse température, H. Allenbach à St-Pétersbourg. — (*Privilège russe*, n° 139 du 30 juin 1896.)

L'appareil breveté est destiné plus spécialement à l'évaporation et à la mise en plaques des solutions de gélatine. Il consiste essentiellement en un tablier métallique sans fin, se mouvant sur une série de cylindres chauffés, entraînés par une chaîne Gall avec une même vitesse tangentielle. Le tablier est formé par une tôle mince d'acier au nickel; aux deux bords passse une courroie guide en cuir ou en caoutchouc, empêchant la solution de gélatine qu'on étale sur le tablier de couler au-delà de la largeur voulue. La solution arrive en courant continu dans l'espace qui lui est ménagé ; elle court avec le tablier et perd rapidement son excès d'eau. Pour activer l'évaporation, l'air chaud saturé d'humidité est continuellement aspiré au-dessus et au-dessous du tablier par des ventilateurs. Arrivée à l'extrémité du tablier, la bande de gélatine concrète est détachée de la surface métallique par des râcloirs, et conduite au moyen de cylindres caoutchoutés dans un appareil à découper qui la divise en tablettes de dimensions voulues.

Nouvelle masse inflammable sans phosphore pour la fabrication d'allumettes s'enflammant sans explosion sur des surfaces quelconques, Louis Braly Paris. — (*Privilège autrichien*, du 28 avril 1897.)

On fait macérer dans 40 parties d'eau et 3 parties d'acide acétique à 15 $^0/_0$ à la température ordinaire, 15 parties de gélatine de Cologne de première qualité (colle de Givet ?)

D'autre part, on met à gonfler pendant une douzaine d'heures au plus, 3 parties de gomme adragante dans 45 parties d'eau à la température de 15-20° C.

Après avoir mélangé ces deux préparations, on les chauffe vers 50-60°, au bain-marie, en remuant pour les bien fluidifier, et l'on y incorpore, par portions, un mélange intime en poudre fine et tamisée de :

Verre pulvérisé	30 parties environ	Hyposulfite de plomb	20 parties
Plombate de calcium	10 —	Plombate de strontium	5 —
Soufre	3 —	Aluminium métallique	2,5 —
Chlorure de sodium	0,05 —	Monosulfure de calcium	2 à 3 —

Lorsque la mixture est bien homogène, on y délaie en une seconde opération, en maintenant toujours la température aux environs de 50° C.

Chlorate de potasse	100 parties

La préparation est alors prête pour l'emploi.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

JANVIER 1897

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, Franco : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1896

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

SUR DEUX PRODUITS TINCTORIAUX

PROVENANT DE L'ANNAM

Par M. O. Picquet.

(*Bulletin Société Industrielle de Rouen,* 1896, nº 415).

Malgré les progrès incessants réalisés dans l'industrie des matières colorantes artificielles, il est un certain nombre de produits tinctoriaux naturels qui semblent résister victorieusement à l'invasion des innombrables dérivés du goudron de houille. Parmi ces produits, on peut mettre au premier rang le cachou, l'indigo et le campêche.

La garance n'a pu être remplacé dans la teinture du coton en rouge turc ou rouge d'Andrinople, dans la teinture de la laine en rouge militaire que par sa propre matière colorante, l'alizarine, obtenue synthétiquement.

La plupart des bois de teinture, l'orseille, le safranum, la cochenille, l'orcanette., etc, etc., ont, par contre, trouvé des succédanés dont la composition chimique n'a aucun rapport avec celle du colorant naturel correspondant.

La synthèse de l'indigotine a été réalisée par le Prof. Dr A. Baeyer, mais les procédés de fabrication actuels ne permettent pas de lutter, comme prix, avec l'indigo naturel. Il serait imprudent d'affirmer que l'on n'arrivera pas à obtenir un indigo artificiel à un prix en permettant l'emploi ; mais, même dans ce cas, l'indigo naturel conserverait une large place dans la consommation : sa valeur vénale serait seule atteinte.

En ce qui concerne le campêche, si l'on connaît la composition chimique de sa matière colorante, l'hématine, on en ignore encore la *constitution.*

Le cachou, qui dans cette étude nous intéresse plus particulièrement, doit à la diversité de ses propriétés la vogue constante dont il jouit. Si, en effet, nous comparons des fils ou des tissus teints, les uns en cachou, les autres en couleurs artificielles, nous constaterons que les premiers ont sur les seconds toute une série d'avantages : la fibre est mieux teinte et possède un reflet beaucoup plus profond, son poids est augmenté dans une proportion sensible, la solidité aux divers agents est considérable, et enfin le fil, qui se trouve en quelque sorte tanné, devient lui-même plus résistant. C'est pour ce dernier motif que l'emploi du cachou ne fait que s'accroître dans la préparation des filets de pêche, des voiles de navires, des toiles de fil et de coton destinées à l'équipement militaire, etc.

Il y a lieu de remarquer ici que, pour les fournitures militaires, ainsi que pour un grand nombre d'articles d'exportation, lorsque l'on demande soit du bleu indigo, soit du cachou, le consommateur, que ce soit l'Etat ou l'indigène des colonies lointaines, ne se contente pas de la conformité de la nuance, fût-elle aussi parfaite que possible ; il exige que la matière colorante désignée soit la Case exclusive de la teinture, quelle que puisse être la solidité des produits d'une autre nature que l'on voudrait y substituer. Les diverses administrations ont des procédés fort simples, rendus publics et communiqués aux intéressés, qui leur permettent de constater si les conditions exigées ont été strictement observées.

Les exigences toutes particulières de la clientèle d'exportation, peu disposée à modifier ses habitudes, ont obligé les manufacturiers européens à s'enquérir des procédés de fabrication des tissus indigènes et à étudier les matières colorantes le plus en faveur, de manière à pouvoir mettre sur le marché des étoffes dans le goût de chaque pays, mais offrant sur les tissus de fabrication locale l'avantage d'une meilleure exécution et surtout d'un prix moins élevé.

Les Anglais sont passés maîtres dans ces imitations et ces perfectionnements d'industries exotiques. Une simple énumération de celles qui prospèrent chez eux depuis de longues années dépasserait le cadre de ce modeste travail. Ils emploient souvent, pour des articles spéciaux, des matières tinctoriales dont ils cachent avec un soin jaloux le nom et l'origine, et n'hésitent pas, lorsque les résultats à obtenir leur paraissent en valoir la peine, à envoyer des hommes du métier, chargés de puiser à la source même les meilleurs renseignements.

La nombreuse clientèle qu'ils trouvent dans leur vaste empire colonial peut leur permettre des dépenses qui, pour beaucoup de producteurs français, seraient hors de proportion avec le but à atteindre. Cependant, depuis quelques années, les débouchés réservés à notre industrie étant devenus plus nombreux, il a fallu chercher à substituer aux produits anglais, jusqu'alors seuls sur les marchés, des produits pouvant les remplacer aussi exactement que possible.

C'est en cherchant à me procurer ces produits tinctoriaux destinés à des teintures spéciales que j'ai été amené à examiner ceux que j'ai l'honneur de présenter à la Société industrielle, et que je crois à peu près inconnus en France. Ces produits m'ont été envoyés par M. Fernand Manus, capitaine d'infanterie de marine, qui était alors commandant d'armes à Tourane (Annam).

Le premier de ces produits se présente, sous la forme d'un tubercule pesant, à l'état frais, de 500 grammes à 1 kilogramme. Il portait, lorsque je l'ai reçu, quelques bourgeons comme une pomme de terre, et j'ai regretté de n'en pas avoir un assez grand nombre pour faire un essai de culture en en confiant quelques-uns à notre Jardin des Plantes. C'est le *Cû-nao* ou *Cû-nar* ; on l'emploie beaucoup dans le bas Tonkin, et particulièrement dans les provinces de Vinh et du Hatinh. La chair est à moitié ligneuse et ressemble quelque peu à de la betterave rouge desséchée. Le *Cû-nao* ne s'emploie qu'à l'état frais, on le conserve en l'enfouissant dans la terre humide afin qu'il ne se dessèche pas. J'ai pu constater, en effet, que le pouvoir colorant diminue notablement lorsque le produit a perdu son humidité naturelle.

Pour employer le *Cû-nao*, les Tonkinois l'épluchent, le coupent en lamelles et le pilent dans un mortier, en y ajoutant cinq à six fois son poids d'eau. Ils décantent le bain et y font tremper pendant cinq

à six heures l'étoffe à teindre. Le tissu est ensuite étendu sur l'herbe et séché sans être retourné. La face ainsi exposée à l'air et à la lumière devient plus foncée que celle qui repose sur le sol, et devient l'endroit du tissu.

Pour augmenter le lustre de l'étoffe, ils la placent ensuite au-dessus du bain de teinture qu'ils font bouillir : ils la disposent à cet effet sur une petite claie qui la sépare du liquide. On couvre le tout pendant l'opération qui n'est, en somme, qu'un vaporisage primitif.

On répète deux ou plusieurs fois la même série d'opérations suivant l'intensité de la nuance désirée.

On ajoute quelquefois au *Cû-nao* une substance gluante, provenant de Chine, et nommée *phen-den*. Les tissus ainsi traités que j'ai reçus de l'Annam ont l'endroit beaucoup plus foncé que l'envers, et paraissent comme vernissés. Comme il est facile de le constater, la teinture est aussi mal unie que possible, et le tissu paraît altéré dans sa solidité.

Parmi les échantillons que je possède il y a un tissu de soie teint par le même procédé. En outre des inconvénients signalés plus haut, il est à remarquer que le brillant de la soie est à peu près nul et n'est donné que par le vernissage.

Habituellement, nous cherchons, par la teinture et l'apprêt à donner au coton l'aspect de la soie : il semble que les teinturiers annamites cherchent à obtenir le résultat contraire, ce qui est d'ailleurs beaucoup plus facile.

J'ai préparé à l'eau distillée un extrait de cû–nao, qui m'a donné les réactions suivantes :

Gélatine. — Peu d'action.

Alun et acétate d'alumine. — Précipité gélatineux brun–clair.

Sels de fer. — Précipité noir verdâtre.

Sulfate de fer. — Précipité brun sépia.

Bichromate de potasse. — Précipité brun jaunâtre foncé, faible à froid et abondant à chaud.

Acétate de plomb. — Précipité volumineux brun clair.

Sel d'étain. — Précipité chamois.

Acides dilués. — Précipité jaune sale.

Alcalis. — Coloration plus foncée.

Bichlorure de mercure. — Précipité volumineux blanc sale.

Ferrocyanure. — Peu d'action.

Ferricyanure. — Coloration et précipité brun jaunâtre.

Nitrate d'argent. — Précipité brun jaunâtre, noircissant rapidement.

Chlorure d'or. — Coloration brun sépia.

Chlorure de chaux — Précipité brun foncé jaunissant rapidement. A chaud, vire au jaune serin en se décolorant, puis, en refroidissant, la dissolution devient brun clair avec un très léger précipité.

En teinture et en impression, les meilleurs résultats sont obtenus en teignant ou imprimant d'abord la matière colorante (extrait aqueux), soit seule, soit avec addition d'alun ou d'acétate d'alumine, et fixant ensuite au bichromate. La couleur imprimée doit être vaporisée une heure. Elle est très nette et sans coulage.

L'autre produit tinctorial, dont j'ai à vous entretenir, est le *Cay-da* ou *Cay-ia*. C'est une écorce d'arbre que l'on vend en petits paquets de 12 à 15 centimètres de longueur, pesant 40 à 50 grammes, et attachés par deux ligatures d'herbe desséchée ; elle ressemble à une canelle grossière. Cette écorce provient du *brugniera-gymnorrhiza*.

Les Annamites pilent cette écorce pour la réduire en une poudre grossière et l'introduisent dans un sachet en toile claire qu'ils font bouillir dans l'eau, et préparent ainsi le bain de teinture.

Le mode de teinture est le même que pour le Cû-nao, mais les deux faces du tissu sont pareilles. La couleur obtenue est d'un brun–rougeâtre et est d'une grande solidité.

Elle a une certaine analogie avec le cachou ordinaire, mais les bruns sont beaucoup plus purs et plus brillants.

J'ai essayé ce produit en teinture et en impression. Il me paraît plus intéressant que le précédent.

L'extrait à l'eau distillée m'a donné les réactions suivantes (1) :

Gélatine. — Précipité brunâtre volumineux.

Alun. — Précipité brun clair.

Acétate d'alumine. — Précipité plus abondant qu'avec l'alun.

Acétate de fer. — Précipité gris verdâtre foncé.

Sulfate de fer. — Précipité noir violacé.

Sulfate ferrique. — Précipité noir intense.

Sulfate de cuivre. Précipité brun noirâtre.

Bichromate de potasse. — Précipité brun rougeâtre foncé, lentement à froid et rapidement à chaud.

Acétate de plomb, Acétate d'étain, Chlorure stanneux, Chlorure stannique } Précipité volumineux brun clair rosé.

Acide sulfurique dilué, — chlorhydrique dilué, — nitrique dilué } Précipité abricot.

Ammoniaque, Soude caustique } Coloration plus foncée.

Ferrocyanure. — Dépôt brun clair.

Ferricyanure. — Précipité brun abondant.

Bichlorure de mercure. — Pas de précipité. A la longue, dépôt brun.

Nitrate d'argent. — Précipité brun clair rougeâtre noircissant rapidement.

Chlorure d'or. — Précipité brun foncé.

Chlorure de chaux. — Précipité brun vif foncé, jaunissant à chaud.

En résumé, je crois que le Cay-da, plutôt que le

(1) L'essai des réactions données par les matières colorantes avec les principaux sels métalliques employés dans la teinture a une grande importance ; il est le moyen le plus sûr et le plus rapide de juger des propriétés tinctoriales des produits, tout en n'exigeant qu'une faible quantité d'extrait. Les réactions sont les mêmes sur la fibre que dans le tube à essais.

Cù-nao, pourrait trouver, dans la teinture en nuances solides, d'intéressantes applications; sans concurrencer précisément le cachou, avec lequel il paraît présenter cependant d'assez grandes analogies, il aurait son emploi indiqué dans les nuances où l'on recherche une certaine vivacité sans que, pour cela, la solidité soit amoindrie, comme cela se présente lorsque l'on remonte le cachou avec des couleurs d'aniline.

Je regrette que la faible quantité de matière première ne m'ait pas permis d'étendre davantage ces essais et d'étudier plus complètement les applications en teinture et en impression; mais, si superficiels qu'ils aient été, leur conclusion naturelle me paraît être qu'il serait à désirer que tous les produits de cette nature provenant de nos colonies fussent soumis par l'administration à des Sociétés comme la nôtre, où se trouvent les éléments nécessaires pour en apprécier la valeur, car plus nous pourrons tirer de nos colonies des matières nécessaires à notre industrie et plus nous aurons de chance de les remplacer par nos produits manufacturés.

SUR LES DENTIFRICES

Par Mlle Olie, M. Conklin

(*Pharmaceutical Journal*, 17 octobre 1896).

La question des dentifrices est intimement liée à la structure et à la composition des dents, ainsi qu'aux diverses causes qui provoquent leur carie.

Les dents sont principalement constituées par du phosphate de chaux associé à de petites quantités d'autres matières minérales. La partie osseuse de la dent s'appelle la *dentine*. Elle est munie d'une cavité occupée par les nerfs et les vaisseaux sanguins. La couronne de la dent est recouverte d'une substance beaucoup plus dure : l'émail. Lorsque l'émail vient à disparaître en un point quelconque de la dent, la carie s'en suit presque toujours. La carie est galement provoquée par la présence entre les dents de particules organiques provenant de la nourriture. Le ferment contenu dans la salive agit sur ces substances en déterminant une fermentation lactique qui désagrège l'émail et provoque ensuite la carie de la dent.

Un bon dentifrice doit donc renfermer nécessairement un antiseptique destiné à tuer tous les ferments étrangers, et à empêcher par celà même toute fermentation.

Une autre cause de détérioration des dents est la présence de tartre. Le tartre est une substance minérale contenue en dissolution dans la salive et qui se dépose sur les dents lorsque la salive subit une décomposition. Les analyses de Berzelius ont montré que le tartre est, principalement, formé de phosphate de chaux mélangé de cartilages et de graisses animales. Deux échantillons différents de tartre n'indiqueront jamais la même composition. Cette composition varie, en effet, d'un individu à l'autre.

Le seul moyen de débarrasser les dents du tartre qui les recouvre est un frottement mécanique au moyen d'une brosse et d'un produit à polir. L'essentiel est que ce produit à polir ne soit pas assez dur pour détériorer l'émail.

L'acide nitrique décompose rapidement le tartre, mais il présente l'inconvénient d'altérer l'émail. Une dent placée dans l'acide nitrique concentré s'y dissout totalement dans l'espace de quarante-huit heures.

Une bonne poudre dentifrice doit donc être à la fois un produit à polir et un antiseptique.

Le savon est fréquemment employé; mais il est difficile d'établir exactement la nature de son action sur les dents. En général, on atténue sa saveur désagréable, en lui incorporant des substances adoucissantes et parfumées. Le sucre ne doit être employé qu'en très petites quantités, car ce qu'il en reste dans la bouche subit une fermentation qui provoque la carie des dents. La saccharine, au contraire, est d'un usage excellent, car elle communique à la poudre une saveur très agréable et ne subit aucune fermentation. On emploiera environ une partie de saccharine purifiée pour deux mille parties de poudre. Audelà de cette proportion, la saccharine communique à la poudre une saveur désagréable qui provoque la nausée.

On emploie également certaines substances astringentes pour fortifier le tissu des gençives; mais l'emploi de ces substances a presque toujours pour effet de déchausser les dents.

Parmi les produits à polir employés dans la préparation des poudres dentifrices, la craie est, certainement, un des meilleurs. Mais elle doit être tamisée avec le plus grand soin pour la débarrasser de toutes les matières quartzeuses dures qu'elle peut renfermer. Elle enlève très bien le tartre par simple friction et sans altérer l'émail de la dent.

La craie précipitée est bien meilleure, dans ce but, que la craie préparée. Cette dernière a trop de consistance; elle adhère fortement à l'émail et ne peut être enlevée que par une friction très énergique.

D'autres substances ont été essayées pour remplacer la craie : l'os de sèche par exemple. Mais cette substance est un peu trop dure, et, comme produit à polir, elle est bien inférieure à la craie.

Les coquilles d'œufs ont été également utilisées; mais elles renferment fréquemment des grains de sable qui rayent l'émail.

Le charbon de bois est parfois recommandé comme substance désodorante; mais il s'introduit avec la plus grande facilité entre les dents et les gençives qu'il décolore peu à peu.

La racine d'iris et l'amidon ne sont pas à recommander, car ces substances fermentent avec la même facilité que les matières alimentaires.

La pierre ponce pulvérisée est trop dure; on ne doit donc l'employer que d'une façon intermittente ou dans certains cas spéciaux.

On peut encore employer le carbonate de strontiane, le carbonate de magnésie et le phosphate de chaux.

En somme, la craie précipitée reste le dentifrice par excellence. Il est donc intéressant d'examiner les

échantillons de ce produit que livre le commerce. J'en ai essayé un certain nombre, et j'ai comparé leurs qualités respectives en déterminant leur densité et en les soumettant à la lixiviation. Sur les six échantillons que j'ai examinés, un seul (le n° 6) était cristallin.

	Densité.
N° 1.	2,27
N° 2.	2,66
N° 3.	2,43
N° 4.	2,22
N° 5.	3,44
N° 6.	2,77

La lixiviation a été faite sur un gramme d'échantillon trituré avec de l'eau dans un mortier. Le mélange était alors versé dans un tube de Neissler et additionné d'eau jusqu'au trait de jauge. Après agitation, le mélange était abandonné au repos.

L'échantillon n° 1 s'est déposé plus lentement que tous les autres. Au bout de trois heures, on pouvait encore observer des particules en suspension.

L'échantillon n° 2 vient ensuite comme finesse et uniformité ; mais il ne reste pas en suspension aussi longtemps que le n° 1.

Les échantillons n°s 3 et 4 sont presque identiques comme uniformité ; le n° 3 est cependant un peu plus fin.

L'échantillon n° 6 est très uniforme ; mais il est plus lourd et se dépose très rapidement, probablement en raison de sa structure cristalline.

Tous ces échantillons représentent des produits approuvés par la pharmacopée américaine. Toutefois, à part le n° 1, ils contiennent tous un excès de chlorures alcalins, ce qui, d'ailleurs, ne doit pas les faire rejeter comme poudres dentifrices.

Comme antiseptiques on doit employer des substances capables de détruire tous les germes de fermentation. De plus, ces substances ne doivent pas être volatiles, de telle sorte que leur conservation n'exige aucune précaution spéciale.

Le phénol est employé quelquefois. Une dent placée dans le phénol pendant douze heures ne subit aucune altération.

Le permanganate de potassium est employé au lavage de la bouche dans le cas de dents cariées. Son principal inconvénient est de les décolorer lorsque l'émail présente des défauts ou des solutions de continuité.

Le thymol est un bon antiseptique et sa saveur est très fraîche. On peut l'employer avec avantage dans la proportion de une partie pour 1000 parties de poudre.

L'acide borique n'a aucune action sur l'émail, même par contact prolongé pendant plusieurs semaines. Sa saveur est amère, mais peut être atténuée par addition de substances adoucissantes et parfumées. Il doit, dans tous les cas, être réduit à l'état de poudre impalpable.

L'eugénol, l'eucalyptol, l'aldéhyde formique sont les substances trop astringentes et trop volatiles. Le β-naphtol est un antiseptique puissant. Ses solutions au millième suffisent à conserver des préparations anatomiques. Son odeur est douce et agréable. En grande quantité, il a une saveur astringente, mais, employé à l'état de mélange en très faible proportion avec la craie, il laisse dans la bouche une saveur très agréable.

Un mélange d'acide borique et de β-napthol possède des propriétés antiseptiques beaucoup plus accentuées que l'une quelconque de ces substances employée isolément.

L'eau oxygénée laisse un goût très agréable dans la bouche, et de plus elle blanchit les dents ; mais, en raison même de sa volatilité elle ne peut être employée à l'état de mélange avec une poudre solide.

Le benjoin et le tolu sont également de bons antiseptiques ; mais ce sont des matières gommeuses qui adhèrent trop fortement aux dents et aux gencives.

Le savon d'huile de noix de coco serait certainement le meilleur, si on pouvait l'obtenir à l'état de poudre. Mais celui qu'on trouve dans le commerce est toujours mélangé d'amidon et d'autres matières organiques, en sorte qu'on ne peut le chauffer pour le pulvériser sans altérer sa coloration.

La formule suivante (n° 1) est très bonne pour les emplois courants. Elle réunit toutes les qualités que l'on doit exiger d'un bon dentifrice et laisse à la bouche une saveur agréable ;

Dentifrice n° 1.

Menthol.	0,100 gr.
β-naphtol	0,050 —
Saccharine.	0,025 —
Carbonate de chaux précipité .	50,000 —
Savon	0,500 —
Essence de roses.	quelques gouttes.

Une bonne formule de poudre à la violette pour les usages journaliers est la suivante :

Dentifrice n° 2.

β-naphtol	0,050 gr.
Saccharine.	0,025 —
Savon	1,000 —
Craie précipitée	50,000 —

On parfume avec une à deux gouttes d'un mélange de quinze parties d'ionone pour une partie d'essence de cananga. On peut d'ailleurs substituer à ces parfums, de même qu'à l'essence de rose, des produits meilleurs marché. Les essences de menthe, de cassia et de gaulthéria donnent de bons résultats. On emploiera par exemple quelques gouttes du mélange :

Essence de gaulthéria. . . .	2 parties.
Essence de cassia	1 —

Les essences de menthe poivrée et d'anis ont été essayées, sans toutefois donner d'aussi bons résultats.

Pour les gencives délicates on emploie un dentifrice à base de myrrhe. La saveur de la myrrhe, dans ce cas, est facilement masquée par l'addition d'un peu de sel marin qui agit d'ailleurs pour son propre compte comme astringent.

On emploiera par exemple le mélange suivant :

Dentifrice n° 3.

Myrrhe	1,00 gr.
Chlorure de sodium	1,00 —
Savon	0,50 —
Craie précipitée	50,00 —
Essence de rose	quelques gouttes.

On admet généralement que le camphre détériore l'émail des dents. Les expériences que j'ai faites à ce sujet ne m'ont cependant donné que des résultats négatifs. Pour les gençives malades, on pourra donc très bien employer une poudre à 1 °/₀ de camphre. La formule suivante donne de très bons résultats.

Dentifrice n° 4.

Camphre	0,500 gr.
Savon	1,000 —
Saccharine	0,025 —
Thymol	0,050 —
Craie précipitée	50,000 —
Essence de sassafras	1-2 gouttes.

On dissout le camphre dans un peu d'alcool chaud et on verse la solution sur la craie. On triture le tout jusqu'à ce que l'alcool soit évaporé. Le thymol est incorporé de la même manière, ainsi que le menthol.

Toutes ces poudres dentifrices doivent être tamisées avec le plus grand soin, d'abord pour les mélanger intimement, et ensuite pour les débarrasser des particules grossières qu'elles pourraient renfermer.

Je donnerai en terminant deux autres formules de poudres dentifrices qui m'ont donné de bons résultats.

Dentifrice n° 5.

Camphre	0,500 gr.
Savon	1,000 —
Saccharine	0,025 —
Craie précipitée	50,000 —
Essence de sassafras	2 gouttes.

Dentifrice n° 6.

Savon	1,000 gr.
Saccharine	0,025 —
Camphre	0,500 —
Craie précipitée	50,000 —
Essence de cassia	1 goutte
Essence de gaultheria . . .	2 gouttes.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR LES VERRES

par M. Grenet

Cette *première série d'expériences* a été faite en collaboration avec *M. Chatenet*, qui a dû prématurément renoncer à cette étude pour entrer comme ingénieur à la faïencerie de Choisy-le-Roy, où M. Boulenger l'a appelé à la suite de recherches céramiques effectuées par M. Damour, et auxquelles M. Chatenet avait coopéré.

Le but de ces recherches était de déterminer les relations qui rattachent à la composition chimique du verre ses propriétés physiques les plus importantes au point de vue industriel :

Dilatation	Fusibilité
Ténacité	Altérabilité

Dans cette étude, une difficulté spéciale résulte de ce que les propriétés du verre ne sont pas, comme celles des corps cristallisés, entièrement définies par la composition chimique, la température et la pression.

Elles dépendent encore toutes, mais à des degrés divers suivant la nature de la propriété :

1° *Du temps.* Dans la dilatation, cette différence est pratiquement négligeable.

Au contraire, pour d'autres propriétés, la ténacité par exemple, le temps a une influence énorme.

2° Elles dépendent encore, comme pour les métaux, des tensions internes résultant des déformations antérieures.

Pour étudier l'influence de la composition chimique, but principal de cette étude, il faut, autant que possible, rendre le temps et les tensions internes uniformes, ce qui est toujours difficile.

1° *Dilatation.* Elle intervient dans la fabrication des couvertes céramiques, des verres doublés ou soudés, des émaux pour tôle, des verres à toile métallique. Toutes les mesures ont porté sur des verres recuits ; elles ont été exécutées par la méthode de Fizeau, l'appareil est le même que celui qui a servi à M. Damour.

Elles donnent le coefficient moyen de dilatation de 15° à 100°.

On a d'abord cherché s'il n'existerait pas une relation simple entre la dilatation et la composition chimique, si cette propriété ne varie pas suivant une loi additionnelle comme la densité.

Pour élucider ce point, il fallait s'adresser non à des verres industriels toujours très complexes, ne permettant que des variations restreintes de composition, mais à des verres simples, préparés au laboratoire, avec des proportions aussi différentes que possible de leurs éléments constituants pour étudier la fonction dans toute l'étendue réalisable.

Tous les coefficients de dilatation cités devront être multipliés par 10^{-8}.

Verres siliciques

Soude		Potasse		Plomb	
$NaO\ 2\ SiO^2$	1 318	$KO\ 3SiO^2$	1 350	$PbO\ SiO^2$.	848
$NaO\ 5\ SiO^2$	924	$KO\ 5\ SiO^2$	1 126	$PbO\ 2\ SiO^2$.	776
$NaO\ 12\ SiO^2$	714	$KO\ 7{,}5SiO^2$	1 017		

Ces résultats sont compatibles avec une loi additionnelle.

Il n'en est pas de même des suivants :

Verres boriques

Soude		Plomb		Lithine	
$NaO\ 2\ BoO^3$.	953	$3\ PbO\ BoO^3$.	1 270	$LiO\ 3\ BoO^3$. .	678
$NaO\ 2{,}5\ BO^3$.	704	$PbO\ BoO^3$ . .	974	$LiO\ 4\ BoO^3$.	590
$NaO\ 5{.}13\ BoO^3$.	817	$PbO\ 2\ BoO^3$.	669	$LiO\ 5\ BoO^3$.	646
$NaO\ 10{,}18\ BoO^3$	933	$PbO\ 2{,}5\ BoO^3$.	669	$LiO\ 10\ BoO^3$.	909
$NaO\ 16{,}83\ BoO^3$	1 019	$PbO\ 3\ BoO^3$.	669	BoO^3 . . .	1 414
BoO^3	1 414	BoO^3	1 414		

On constate dans tous ces verres l'existence d'un minimum très accentué. Cela explique comment, suivant les cas, l'acide borique peut être employé pour abaisser le coefficient de dilatation (couvertes de Sèvres) ou pour l'élever (émail pour métaux),

Un résultat semblable a été obtenu en ajoutant à du verre blanc ordinaire des quantités croissantes d'acide borique.

On doit également remarquer que le coefficient de plomb déduit des silicates de plomb et de la couverte de Sèvres est augmenté en présence de l'acide borique (silicoborates et borates de plomb), il est de 1 470 au lieu de 1 040.

En présence de l'impossibilité de trouver une loi simple et générale de la dilatation, on a cherché quelles variations produit l'addition de petites quantités de différents corps à un verre industriel donné.

Ces expériences, qui seront continuées, n'ont porté que sur un verre à bouteille, qui a, pour diverses additions, présenté les dilatations suivantes :

	Degres
* Verre à bouteille	659
* + 2 p. 100 soude	707
* + 2 — chaux	664
* + 2 — lithine	719
* + 2 — phosphate de chaux	652
* + 4 — fluorure de calcium	711
* + 4 — alumine	556
* + 4 — silice	587
* + 4 — sesquioxyde de fer	583
* + 4 — borate de chaux	580
* + 4 — oxyde de plomb	620

Les mélanges marqués d'un astérisque, trop difficiles à couler, n'ont pu être fondus dans le platine, ils ont été fondus dans des bougies Chamberland où on les laissait se solidifier ; il en résulte une petite incertitude par suite de la dissolution possible d'une petite quantité d'alumine de la paroi, ce qui contribuerait à abaisser le coefficient de dilatation.

Pour vérifier l'exactitude de l'abaissement de dilatation dû au plomb, ce qui ne se produit pas avec tous les verres, on a étudié l'effet de quantités croissantes d'oxyde de plomb sur ce même verre à bouteille ; il se produit comme pour l'acide borique un minimum de dilatation.

				Degrés
* Verre à bouteille	100	PbO	0	659
* —	96	—	4	620
* —	92	—	8	600
* —	84	—	16	585
—	75	—	25	620
—	60	—	40	668
—	40	—	60	772

Cet abaissement produit par le plomb est encore très net dans le verre silico-potassique suivant :

KO 6 SiO^2	1 064
* PbO KO 6 SiO^2	675

D'autres mesures ont été faites sur certains verres industriels spéciaux.

Des recherches semblables sont en cours sur le verre à glace et le cristal.

Fusibilité. La fusibilité du verre, qui se manifeste par un ramollissement progressif, ne peut être définie que par la mesure d'une série de températures auxquelles sa malléabilité, appréciée par un caractère arbitrairement choisi, prend une valeur déterminée.

On a choisi les trois phénomènes suivants :

1° L'affaissement, sous son poids, d'un cylindre de verre de 30 millimètres de hauteur et de 10 millimètres de diamètre.

2° La disparition de la trempe, constatée par l'extinction en lumière polarisée pour un échauffement moyennement rapide (à partir des 500° on monte de 100° par dix minutes).

Il s'agit ici du recuit rapide et complet en quelques minutes. Dans l'industrie, où la température varie très lentement, la température du recuit pourra être inférieure ; d'autre part, l'extinction a lieu d'autant plus tard que le verre est plus épais et que la lumière est plus intense ; ce sont donc plutôt des expériences comparatives que des données absolues.

On a opéré à la lumière oxhydrique et sur des lames de verre de 5 millimètres d'épaisseur.

3° L'absence de trempe à la suite d'un refroidissement brusque.

C'est dans l'intervalle compris entre ces deux dernières températures que peut agir le recuit industriel ; au-dessous de la température où le verre cesse de se tremper, le recuit persiste, quelle que soit la rapidité du refroidissement ; il suffit que le verre ne se fende pas.

La première de ces températures correspond à une grande malléabilité, et la dernière à une absence presque complète.

Ces trois températures ont été déterminées sur un verre à glace de 3 millimètres d'épaisseur.

1er	800°
2e	615°
3e	Ne se trempe pas à 500°
	Se trempe peu à 570°

Il résulterait donc, de cette expérience, que l'intervalle de température où le recuit doit être successivement lent est très faible (100° au plus). Il n'a été fait de série complète d'expériences que par la première méthode.

En général, dans une même série, les anomalies de fusibilité correspondent à celles de dilatation comme on voit très nettement sur les borates. Ainsi :

	Degrés
3 PbO BoO^3	445
PbO BoO^3	460
PbO 2BoO^3	585
PbO 2,5 BoO^3	660
PBO 3BoO^3	540
BoO^3	430

La série suivante d'expériences se rapporte à un verre à bouteille additionné de différents corps étrangers.

La première température donnée est celle d'affaissement, la seconde celle de la disparition de la trempe.

	Degrés	
Verre à bouteille	860	790
+ 2 p. 100 soude	830	610
+ 2 p. 100 lithine	800	600
+ 2 p. 100 chaux	860	680
+ 2 p. 100 phosphate de chaux	868	780
+ 4 p. 100 fluorure de calcium	830	non mesuré
+ 4 p. 100 silice	860	—
+ 4 p. 100 alumine	910	695
+ 4 p. 100 peroxyde de fer	875	740
+ 4 p. 100 borate de chaux	995	645

Ténacité. — Elle est importante à connaître pour tous les usages mécaniques du verre (bouteilles, tuyaux, toitures).

Les expériences faites antérieurement par divers savants donnent pour coefficient de résistance à la traction des résultats variant depuis 1 kilogramme par millimètre carré (flexions de longues verges) jusqu'à 20 kilogrammes (tractions de fils fins).

D'après les premiers résultats obtenus, ces énormes écarts doivent être attribués à la diversité des modes d'essai (traction ou flexion), à la nature des éprouvettes essayées, mais surtout à la vitesse de mise en charge, la résistance diminuant quand la vitesse de la mise en charge diminue.

Les expériences faites sur les baguettes et sur les plaques montrent que les écarts entre les divers modes d'expérimentation diminuent à mesure que la vitesse de mise en charge devient plus lente, de telle sorte qu'il est permis de croire que l'accord se rétablirait avec une mise en charge infiniment lente. Cette question est actuellement à l'étude.

DÉVELOPPEMENT

DE L'INDUSTRIE METALLURGIQUE

AUX ÉTATS-UNIS

L'Annuaire des Hauts-Fourneaux et Aciéries des Etats-Unis, publié tous les deux ans par les soins de l'*American Iron and Steel Association*, vient de paraître. Les renseignements qu'il nous donne sur le développement actuel de l'industrie métallurgue aux Etats-Unis permettent d'apprécier les progrès rapides réalisés dans cette branche de l'industrie nationale, et qui ont fait de l'Amérique du Nord le premier pays producteur de fer du monde entier.

Il y a vingt ans, la capacité totale des hauts-fourneaux américains était de 4 856 455 tonnes ; elle est actuellement de 1 737 3637 tonnes. Mais, tandis que la production de 1876 correspondait à un total de 713 hauts-fourneaux, celle de 1896 ne correspond plus qu'à un total de 469 hauts-fourneaux ; et, tandis que la production moyenne annuelle d'un haut-fourneau était de 6811 tonnes il y a vingt ans, elle atteint aujourd'hui 37 044 tonnes. Uu autre fait suffira à montrer quelle révolution s'est accomplie dans les méthodes de production du fer : les quatre nouveaux fourneaux actuellement en cours de construction à la *Carnegie Steel Company* auront une production totale de 700 000 tonnes par an, soit 175 000 tonnes pour chacun d'eux.

Le nombre des hauts-fourneaux marchant au charbon de bois décroît chaque année et représente actuellement 6 $^0/_0$ du total ; les autres marchent au coke ou à la houille.

L'*Annuaire* en question énumère et décrit 505 ateliers d'affinage et de laminage. La production annuelle totale des aciéries Bessemer s'élève à 9 472 350 tonnes d'acier (lingots ou aciers moulés) contre 1 740 000 tonnes en 1894.

Tandis que la production totale d'acier Bessemer s'est accrue de 18 $^0/_0$ en deux ans, celle d'acier Martin s'est accrue de 28 $^0/_0$ dans la même période.

Par contre, la fabrication des clous a diminué dans de très fortes proportions. Tandis qu'en 1892 il existait aux Etats-Unis 65 laminoirs et 5646 machines uniquement utilisées à la fabrication de cet article, il n'existait déjà plus au mois de janvier 1894 que 53 laminoirs de clouterie et 4598 machines.

On compte à l'heure actuelle aux Etats-Unis : 74 ateliers de construction de ponts métalliques, 24 ateliers de construction de locomotives, 36 chantiers de construction maritime, 112 ateliers de construction de roues de wagons, 64 ateliers de construction d'essieux de wagons, 112 ateliers de construction de wagons, 13 fabriques de clous à ferrer, 82 forges, 70 ateliers de fabrication de tubes en fer ou acier, rivetés, soudés, etc. Ces chiffres suffisent à montrer dans quelle porportion s'est développée l'industrie métallurgique aux Etats-Unis.

(*Jour. Frankl. Instit.*)

GÉNÉRATEUR TURBO-ÉLECTRIQUE

POUR LA PRÉPARATION DE LA SOUDE CAUSTIQUE

D'après l'*Engineering*, MM. Parsons and C°, de Newcastle-on-Tyne, ont construit, pour les « Electro-Chemical Works », de Sainte-Hélène », deux grands turbo-générateurs électriques destinés à produire le courant électrique nécessaire à la décomposition du sel marin en chlore et en soude caustique.

Chacune des installations peut fournir à l'heure 410 kilowatts, soit 3416 ampères à 120 volts ; la pression de la vapeur employée est de 10 à 11 kilogrammes et la condensation a lieu par injection.

La turbine à vapeur est du type compound multiple, avec arrivée de vapeur parallèle à l'axe, et renferme en tout 80 rangs d'aubes mobiles et le même nombre de directrices fixes. Ces machines sont garanties par les constructeurs pour une dépense de vapeur surchauffée de 6^{kg},800 par cheval-heure électrique.

L'arbre de la dynamo est accouplé avec celui du moteur par un manchon carré et porte deux armatures en anneaux fournissant chacune 1 708 ampères et montées en tension.

Il y a 36 sections sur chaque commutateur et le même nombre d'enroulements sur chaque armature ; huit balais massifs recueillent le courant sur chacun des commutateurs. Les bobines des électro-aimants sont enroulées en dérivation, et le courant d'excitation n'est que de 20 ampères, soit moins de 0,6 $^0/_0$ de la force totale. L'arbre tourne à 3 000 tours par minute.

Le graissage continu s'obtient à l'aide d'une pompe à huile commandée par la machine ; l'huile, avant d'arriver aux paliers, circule dans un serpentin entouré d'eau. Une soupape à double effet, du

système Parsons, produit l'échappement de la vapeur et est commandée par un solénoïde de dérivation partant des bornes de la machine. Les changements de mouvements s'obtiennent par la combinaison d'un excentrique relié à l'arbre moteur à l'aide d'une vis et d'une roue hélicoïdale, et du solénoïde qui actionne un levier composé. Ce mode de commande est simple, aisément variable, et maintient dans des limites très constantes la production de potentiel électrique. Un régulateur de vitesse du type centrifuge ordinaire concourt également à prévenir tous excès de vitesse.

Les paliers sont du type à réservoir d'huile employé par MM. Parsons, et les surfaces de frottement sont en bronze ou en acier.

Les turbines devaient fonctionner avec de la vapeur surchauffée et la chaleur de surchauffe devait être empruntée aux chaleurs perdues des récipients à soude caustique, mais ceux-ci n'ont pas encore été montés.

Chaque générateur turbo-électrique est muni de son condenseur. Il comprend deux pompes à air compound avec des cylindres de $0^m,20$ et de $0^m,45$ de diamètre et de $0^m,225$ de course, disposées à la partie supérieure. Sur la même bielle est articulée une pompe distincte à eau, avec un plongeur de $0^m,35$, pour fournir l'eau d'injection. Les trois pompes sont reliées par des tiges de retour aux têtes de bielle d'une machine à condensation dont les cylindres ont $0^m,21$ et $0^m,36$ de diamètre; les pompes d'alimentation reçoivent ainsi leur mouvement des mêmes organes. Le vide obtenu est de $0^m,725$, avec un volume d'injection égal à 40 fois celui d'alimentation.

Le poids total de chaque générateur turbo-électrique et de ses accessoires s'élève à 14 tonnes, et celui de chacune des armatures complètes à 1 600 kilogrammes. (*Génie civil*).

LE COMMERCE DES SOIERIES
EN SUISSE

Les exportations de soie manufacturée de Suisse se sont élevées en 1895 à 86,750,000 francs, contre 77,500,000 francs en 1894, soit une augmentation de 9,250.000 francs. Les exportations en France se sont élevées de 8 millions de francs à 10 millions; mais on estime que ces exportations n'atteindront pas plus de la moitié de ce qu'elles étaient avant l'établissement des tarifs protectionnistes de 1892.

Le Royaume-Uni est toujours le principal débouché pour les soieries suisses. Les importations se sont élevées à 33,200,000 francs en 1895 contre 29,840,000 francs en 1894. Dans les États-Unis, elles ont passé de 17,153,000 francs (1894) à 20,250,000 francs (1895), et pour l'Allemagne, de 6,563,000 fr. (1894) à 8,646,000 francs. Il y a au contraire diminution dans les exportations vers l'Autriche-Hongrie, la Belgique et la Turquie. (*Jour. Soc. Arts*).

LA
PRODUCTION DU PÉTROLE
AUX ÉTATS-UNIS

D'après un rapport adressé récemment au gouvernement de Washington, la production du pétrole brut aux États-Unis présenterait actuellement les caractéristiques suivantes :

1° Accroissement considérable de la production, notamment dans l'Ohio, la Californie et l'Indiana ;
2° Diminution des stocks ;
3° Élévation des cours ;
4° Extension vers le Sud des districts pétrolifères exploitables.

La production, qui était en 1894 de 49,344,516 barils, s'est élevée en 1895 à 52,983,526 barils, et cet accroissement a porté d'une manière à peu près uniforme sur tous les districts producteurs. La production de la Pensylvanie est passée de 18,077,559 barils à 18,231,442 barils; celle de l'Ohio de 16,792,154 à 19,545,233 barils; celle de l'Indiana de 3,688,666 à 4,396,132 barils. Grâce à la découverte des gisements de Los Angeles, la production de la Californie est passée de 705,969 à 1,208,482 barils. Seuls les districts de la Virginie et de l'État de New-York ont vu leur production baisser.

A la fin de 1895, les stocks de pétrole brut s'élevaient à 5,344,784 barils contre 6,499,880 en 1894.

Les districts pétrolifères des États-Unis restent encore ce qu'ils étaient en 1894, le seul nouveau gisement exploité étant celui de Los Angeles dans la Californie du Sud : encore ne peut-on réellement le considérer comme un nouveau centre de production, puisqu'il se trouve précisément au centre de gisements dont l'exploitation est très ancienne. (*Jour. Soc. Arts.*)

LA PRODUCTION DE L'OPIUM EN CHINE

Les rapports consulaires sur le commerce de Amoy en 1895 indiquent un accroissement de production de l'opium à Tung-Wei et à Yung Ch'un sur les deux années précédentes. Par contre, la production a diminué pour Ma Hsiang, Kuan D'ou et An Hsi :

Districts	Quantités	Valeur
Tung Wei	533,333 liv. anglaises	208,333 liv. sterling
Ma Hsiang. Kuang K'ou An Hsi	40.000 —	15 625 —
Yung Ch'un	53.333 —	13.021 —

La majeure partie de cet opium est expédiée dans l'intérieur, principalement à Chung Chou et à Shih Ma. La qualité des produits reste sensiblement la même qu'antérieurement ; mais sa consommation augmente. La consommation de l'opium de Szechuen à Amoy s'est élevée à 80.000 livres (cours moyen : 10 francs la livre). On y a également importé 40,000

livres d'opium du Yunnan estimé à 11 fr. 25 la livre. Enfin, on a importé clandestinement par Ch'uan Chou de 400 à 540.000 livres d'opium de Szechuen, et de 130 à 160,000 livres d'opium du Yunnan. De même que dans d'autres districts, l'opium de Chine tend à supplanter de plus en plus l'opium de l'Inde.

(*Pharmaceutical Journal.*)

LE LAIT DE MULE

par M. W. H. Ince

Une mule laitière est un phénomène tellement rare qu'il ne m'a pas été donné jusqu'ici de trouver le moindre renseignement sur ce sujet. Une mule du Kentucky, actuellement à San Fernando (Trinidad) a cependant donné ces derniers temps jusqu'à 5 et 6 litres de lait par jour, sans que l'animal donnât le moindre signe de dépérissement. Un échantillon de ce lait m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

Densité	1.028
Eau	90.72
Résidu sec	9.28
Matières protéïques	2.19
Graisse	1.10
Sucre de lait	5.60
Sels minéraux	0.49
Crème	0.50

Ce lait diffère considérablement du lait de vache et du lait de jument dont la composition moyenne est la suivante :

	Lait de vache	Lait de jument
Densité	1,031	—
Eau	86,56	82,84
Extrait sec	13,44	17,16
Matières protéiques	4,08	1,64
Graisses	4,03	6,87
Sucre de lait	4,60	8,65
Sels minéraux	0,73	
Crême	—	—

Il se rapproche au contraire très sensiblement du lait d'ânesse, si l'on en juge par l'analyse moyenne suivante :

Eau	90.75
Extrait sec	9.30
Matières protéïques	1.70
Graisses	1.55
Sucre de lait	5.80
Matières minérales	0.50

Ce lait de mule est plus transparent que le lait de vache ; il a la même odeur, mais sa saveur est plus sucrée, et il se décompose moins rapidement. Dans nos climats, le lait de vache sûrit en 6 ou 8 heures, alors que l'échantillon de lait de mule était encore intact au bout de deux jours. Il se coagule lentement par l'alcool et par l'acide chlorhydrique et ne brunit que par ébullition prolongée avec ce dernier réactif. Sa cendre est très riche en phosphates et ne contient que des traces de chlorures.

(*Pharmaceutical Journal*).

LES ENGRAIS COMMERCIAUX

(*Vie scientifique*, 1896, nº 55).

Qu'il semble déjà loin, le temps où le fumier de ferme constituait l'unique engrais employé par la culture pour l'obtention de toutes les récoltes indistinctement !

Aujourd'hui, le fumier reste toujours la base de toute fertilisation, car la production du bétail allant en augmentant, celle du fumier suit une marche parallèle ; mais actuellement aussi il faut à tout prix obtenir des rendements élevés pour diminuer le plus possible le prix de revient des denrées agricoles, aussi le fumier n'est-il pas suffisant. Toute agriculture progressive doit lui adjoindre d'autres engrais, venant du dehors, qui livrent l'azote, l'acide phosphorique et la potasse sous des formes diverses et à différents prix. Ce sont ces engrais, les uns salins ou chimiques, les autres organiques, qui constituent les engrais commerciaux ou complémentaires.

Parmi ces matières fertilisantes, les unes, telles que le nitrate de soude, le phosphate de chaux, le chlorure de potassium, etc., sont des produits naturels qu'on trouve tout formés dans le sein de la terre ; d'autres, comme le sang desséché, la poudre de viande, le cuir désagrégé, le guano de poisson, le sulfate d'ammoniaque, les scories de déphosphoration, etc., sont des résidus de fabrication. D'autres, enfin, sont fabriqués dans des usines spéciales, les superphosphates, par exemple.

On se fait difficilement une idée de l'importance du trafic auquels ces engrais donnent lieu. En effet, en Europe seulement, l'industrie des engrais comporte un mouvement d'affaires qui atteint, dans l'état actuel, plus d'un milliard de francs.

Voici, d'après une publication spéciale, et à titre d'exemple, le tableau comparatif et graduel de la consommation des deux principaux produits qui fournissent l'azote et le phosphore depuis que leur efficacité a été démontrée par la fertilisation des terres :

Consommation du phosphate de chaux et du nitrate de soude en Europe.

Années	Phosphates	Nitrate
1830	000 tonnes	800 tonnes
1840	3.000 —	10.000 —
1850	15.000 —	23.000 —
1860	50.000 —	55.000 —
1870	75.000 —	136.000 —
1880	250.000 —	225.000 —
1890	1.200.000 —	800.000 —
1883	1.500.000 —	830.000 —
1895	1.865.000 —	915.000 —

Chacun sait que le nitrate de soude est exclusivement fourni par le Chili. Quant aux phosphates, ils sont fournis par la France, la Belgique, l'Espagne, la Russie, le Canada, la Suède, l'Algérie, etc.

Voici, d'ailleurs, en ce qui concerne les phosphates de chaux naturels, quelles ont été, en 1893, les sources de production :

Amérique	Floride	517.731 tonnes
	Caroline	431.375 —
	Tennesee	30.000 —
Europe	France	400.000 —
	Belgique	300.000 —
Afrique	Algérie	136.000 —
Divers	Norwège, Canada, etc.	30.000 —
	Total	1.865.106 tonnes

On estime la consommation générale des superphosphates à environ 3,800,000 tonnes, réparties comme suit :

Amérique	Tous les Etats	900.000 tonnes
Europe	Allemagne	800.000 —
	France	750.000 —
	Angleterre	750.000 —
	Belgique	300.000 —
	Italie	150.000 —
	Suède et Norvège	35.000 —
	Autriche-Hongrie	65.000 —
	Hollande	30.000 —
	Autres pays	30.000 —
	Total	3.810.000 —

Ces chiffres sont déjà très éloquents, et cependant ils ne portent que sur trois produits et laissent en dehors le sulfate d'ammoniaque, les engrais potassiques, les engrais organiques, les scories de déphosphoration, etc.

Pour ces derniers engrais, les derniers venus dans la pratique de la fertilisation, M. Grandeau donne les chiffres suivants, pour la part proportionnelle des trois grandes régions de production de l'Allemagne, de la Belgique et de la France :

1° Aciéries françaises	149.000 tonnes
2° Groupe des provinces rhénanes occidentales	251.000 —
3° Groupe belge et rhénan	134.000 —
4° Groupe de la Sarre, Moselle, Luxembourg	215.000 —
5° Hanovre, etc, etc	57.000 —
6° Angleterre	180.000 —
Total	986.300 tonnes

Pour le sulfate d'ammoniaque, que livrent les usines à gaz, la production totale pour l'Europe entière peut être évaluée à 190,000 tonnes, dont l'Angleterre, à elle seule, fournit plus de la moitié.

Si nous nous en tenons à la France seulement, nous trouvons que les importations d'engrais en 1893 se sont élevées aux chiffres qui suivent :

		Quantités	Valeur
Nitrate de soude	Chili	131.527.206 k.	
	Autres pays	5.616.609 —	
	Total	137.143.815 k.	30.171.639 fr.
Superphosphate		97.136.571 —	5.823.191 —
Phosphates naturels		87.017.368 —	4.350.898 —
Chlorure de potassium		13.611.335 —	2.313.926 —
Autres engrais chimiques		12.083.057 —	1.421.931 —

Comme on le voit, ce total représente déjà quelques millions de francs. Il faut reconnaître toutefois que nous exportons également des engrais. Voici d'ailleurs, pour la même année 1893, le chiffre de nos exportations.

	Quantités	Valeur
Nitrate de soude	7.543.395 k.	1.659.469 fr.
Superphosphate	24.600.839 —	1.722.059 —
Phosphates naturels	99.569.682 —	4.978.484 —
Chlorure de potassium	234.809 —	39.918 —
Autres engrais chimiques	12.983.057 —	1.298.406 —

En somme, nos exportations sont faibles et portent surtout sur les phosphates naturels, dont la France possède de magnifiques gisements ; car, tandis que nous exportons pour environ 9,700,000 francs d'engrais, nous en importons pour 44,100,000 francs en moyenne ; soit pour 34,400,000 francs d'azote, d'acide phosphorique et de potasse, que nous tirons de l'échange pour fertiliser le sol national.

Cela donne déjà une idée de l'importance des engrais ; mais à ces produits commerciaux nous devons ajouter le fumier de ferme, dont nous parlions tout à l'heure, et qui peut être évalué annuellement, comme quantité produite et employée sur le sol français, à *un milliard deux cents millions* de quintaux. Or, une fumure de 40,000 kilogr. de fumier à l'hectare étant généralement considérée comme une bonne fumure, elle contient en éléments utiles :

Azote	163 kil.
Acide phosphorique	75 —
Potasse	150 —
Chaux	221 —

Ce qui revient à dire que 2,300 kilogr. environ d'engrais dits « chimiques » peuvent composer un engrais d'une richesse équivalente à 40,000 kilogr. de fumier.

Tous ces chiffres, pour peu qu'on les commente un peu, ne manqueront pas d'étonner. Pourtant la France est encore en retard à ce point de vue, et nous n'hésitons pas à dire que, si nous voulions tirer de la terre ce qu'elle est susceptible de donner, la quantité de matières fertilisantes à employer en France, tant fumier qu'engrais commerciaux, devrait être doublée.

Peut-être y arriverons-nous un jour, au grand profit de l'agriculture et de la richesse nationale.

Albert Larbalétrier.

BIBLIOGRAPHIE

Annuaire du Bureau des longitudes pour 1897.

Outre les renseignements pratiques qu'il contient chaque année, ce volume renferme des articles dus aux savants les plus illustres sur les Monnaies, la Statistique, la Géographie, la Minéralogie, etc., enfin les Notices suivantes : *Notice sur le mouvement propre du système solaire ;* par M. F. Tisserand. — *Les rayons cathodiques et les rayons Röntgen ;* par M. H. Poincaré. — *Les époques dans l'Histoire astronomique des planètes ;* par M. J. Janssen. — *Notice sur la quatrième Réunion du Comité international pour l'exécution de la Carte photographique du Ciel ;* par M. F. Tisserand. — *Notice sur les travaux de la Commission internationale des étoiles*

fondamentales; par M. F. Tisserand. — *Discours prononcé aux funérailles de M. Hippolyte Fizeau;* par M. A. Cornu. — *Discours prononcés aux funérailles de M. Tisserand;* par MM. H. Poincaré, J. Janssen et M. Lœwy. — *Travaux au mont Blanc en* 1896; par M. J. Janssen. In-18 de v-918 pages, avec 2 Cartes magnétiques. (Paris, Gauthier-Villars et fils, 1 fr.50.)

Loi des équivalents et théorie nouvelle de la chimie, par Gustave Marqfoy, 1 vol. in-8° de xxxii-512 pages (Librairie Masson) 7 fr.50

En considérant les divers éléments du monde physique, l'auteur a été naturellement amené à étudier la matière. Comme synthèse de cette étude, il a acquis la conviction que la matière est une. En faisant, dès lors, sur la loi de la formation des corps, la seule hypothèse qui lui ait paru simple et rationnelle, il a découvert la loi naturelle qui enchaîne les équivalents de la chimie dans une formule arithmétique. Après avoir exposé la loi suivant laquelle tous les corps ont été formés, M. Marqfoy établit la théorie constitutive des corps, basée sur l'hypothèse que la matière est une. La concordance des formules et des lois trouvées par cette théorie avec les expériences de la physique et de la chimie confirment la vérité de l'hypothèse.

L'industrie de la distillation, *levures et alcools* par M. J. Guichard, membre de la Société chimique de Paris, chimiste de distillerie. 1 vol. in-16 de 415 pages, avec 138 figures, cartonné, 5 fr. J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

Placé pendant longtemps à la tête du laboratoire d'une grande fabrique de levure, M. Guichard a pu

apprécier les besoins de cette grande industrie, et le traité qu'il publie aujourd'hui, embrassant à la fois la science et l'industrie de la distillerie, y donne satisfaction, en mettant à la portée des industriels, sous une forme simple, quoique complète, les travaux les plus récents des savants et des praticiens français et étrangers. Ce volume traite des matières suivantes :

Fabrication des liquides sucrés par le malt et par les acides. Fermentation des grains, pommes de terre, betteraves, mélasses, etc. Industrie de la levure de brasserie, de distillerie et levure pure. Fabrication de l'alcool, grains, pommes de terre, betteraves, mélasses, etc. Distillation et purification de l'alcool. Applications : emplois des levures des alcools, des résidus.

Pasteur. Histoire d'un Esprit, par E. Duclaux, membre de l'Institut de France, professeur à la Sorbonne, directeur de l'Institut Pasteur. 1 vol. gr. in-8° de 400 pages avec 22 figures dans le texte (Librairie Masson), 5 fr.

Nous reviendrons sur cet ouvrage.

L'ammoniaque. *Ses nouveaux procédés de fabrication et ses applications*, par P. Truchot, Ingénieur-Chimiste, 1 fort vol. in-16, av. fig. dans le texte. Prix. . . . . 6 francs.

Le développement continu de l'industrie des sels ammoniacaux, a engagé l'auteur, à réunir l'ensemble de nos connaissances sur cette industrie ; et à présenter un exposé complet et fidèle des derniers procédés employés pour extraire l'ammoniaque des eaux-vannes, des os, de la tourbe, en insistant surtout sur les procédés basés sur l'extraction de l'azote de la houille, à l'état ammoniacal ; dans la fabrication du gaz, les hauts-fourneaux, sur le procédé Mond et enfin sur les méthodes de fabrication de l'ammoniaque synthétique.

La seconde partie de ce travail est consacrée aux produits ammoniacaux et au travail des eaux ammoniacales : elle se termine par une étude complète de l'analyse des eaux ammoniacales, des matières premières et enfin contient une partie extrêmement utile qui donne au lecteur la liste des principaux brevets français pris depuis 1878, intéressant l'industrie ammoniacale ainsi qu'une bibliographie dans laquelle pourront puiser utilement ceux qui s'intéressent à l'histoire de cette branche si importante de l'industrie chimique.

EXTRAIT DE LA TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I. — *Ammoniaque.* — Densité. Poids du litre. Pointe de solidification. Equivalent électrochimique. Pouvoir réfrigérant. Propriétés de l'ammoniaque liquide. Solubilité. Tensions de vapeur. Poids spécifique des solutions. — *Sels ammoniacaux.* — Chlorure d'ammonium. — Densité. Points d'ébullition. Solubilité. Tensions de vapeur. Iodure d'ammonium. Fluorure. Cyanure. Sulfure. Sulfite neutre. Hyposulfate. Hyposulfite. Sulfate acide. Sulfate neutre. Chlorate. Bromate. Iodate. Azotite. Phosphates. Sulfo-cyanure. Carbonates. Vanadate. Sels organiques d'ammonium. Renseignements thermochimiques concernant les sels ammoniacaux. Mélanges réfrigérants par les sels ammoniacaux. Comparaisons des différents degrés ; Baumé, Twaddell et densimétriques.

Chap. II. — *Historique de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux.* — Pline. Dio scoride. Lulle. Kunkell. Priestley. Schelle. Berthollet. Berzélius. De Pontin. Davy. Gay-Lussac et Thénard. Landolt.

Chap. III. — 1° Propriétés physiques de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux. 2° Propriétés chimiques de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux. — Action de la chaleur, de l'électricité, de l'oxygène et de la mousse de platine, du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, du bore. Propriétés. Formation de l'ammoniaque.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

MÉDAILLE D'OR A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1889

CHASSAING & Cie

PARIS — 6, AVENUE VICTORIA, 6 — PARIS

USINE A ASNIÈRES (SEINE)

Adresse Télégraphique : DIASTASE-PARIS



PEPSINES C/C

PRINCIPALES :

TITRE DU CODEX FRANÇAIS	Titres	le kil.
Pepsine amylacée. . .	20	35 fr.
Pepsine extractive . .	50	85 fr.
Pepsine en paillettes.	50	95 fr.

PEPTONES C/C

Peptones	sèches, représentant 8 fois son poids de viande fraîche, le kil.	40 fr.
	liquide 2 fois — le lit.	12 fr.

PANCRÉATINE C/C

Titre 50 . . . . le kilog. 120

PEPSINES C/C Sous toutes formes et à tous titres sur la demande de MM. les Pharmaciens : Prix proportionnels aux titres
Les titres sont garantis et établis après essais de PEPTONISATION et non de DISSOLUTION de la fibrine

LES PRODUITS SE VENDENT EN TOUTES DIVISIONS

MAISON ALVERGNIAT FRÈRES

VICTOR CHABAUD

PARIS — 6-10-12, RUE DE LA SORBONNE, 6-10-12 — PARIS

RÉCOMPENSES OBTENUES PAR LA MAISON

8 MÉDAILLES D'ARGENT. — 6 MÉDAILLES D'OR. — 3 DIPLOMES D'HONNEUR

EXPOSITION 1889 : 2 Médailles d'Or. — Croix de la Légion d'honneur

Fournitures complètes pour Laboratoires de chimie. — Verrerie graduée. — Verrerie ordinaire. — Porcelaine. Terre. — Grès. — Fournitures complètes pour Cabinets de physique.

VINAIGRE DE SANTÉ

ANTIÉPIDÉMIQUE, AROMATIQUE ET PHÉNIQUÉ

Du Docteur Quesneville.

Ce vinaigre, d'une odeur agréable, peut être considéré comme l'antiputride et le désinfectant par excellence. — S'emploie mélangé à l'eau pour les ablutions journalières. — Pendant les grandes chaleurs, aux époques d'épidémie, il est bon d'en imprégner ses vêtements et son mouchoir et de le respirer souvent. On se trouve alors entouré d'une atmosphère d'essences phéniquées qui vous garantit de toute mauvaise chance de contagion. S'emploie pur en friction contre les sueurs profuses qui affaiblissent. Est le meilleur tonique de la peau qu'il raffermit. Dans les pays chauds c'est un préservatif certain contre les piqûres des moustiques. — Le flacon : **3 fr.**; **1/2 flacon 1 fr. 75.**

PASTILLES PHÉNIQUÉES du Dr QUESNEVILLE

4 à 6 par jour, contre *les maux de gorge, angines, toux, catarrhes, bronchites et toutes affections de poitrine.*

Une pastille prise à jeun le matin, rafraîchit la bouche, dissipe les petits aphtes de la muqueuse buccale et purifie la mauvaise haleine. Au début d'une grippe, celle-ci peut être jugulée avec un flacon de ces pastilles.

La présence de l'acide phénique dans ces pastilles les rend également propres dans les maladies contagieuses et en temps d'épidémie. — Le flacon : **1 fr. 50.**

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

FÉVRIER 1897

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

ESSAI DU SULFATE DE QUININE COMMERCIAL

Par M. Melchior Kubli.

(*Pharm. Zeit. für Russ.*, XXXIV, n°s 38-47).

Aucune des méthodes actuellement employées à la recherche des alcaloïdes de la cinchonine dans le sulfate de quinine du commerce n'est satisfaisante. Parmi ces méthodes je citerai l'essai à l'ammoniaque de Kerner (modification adoptée par la pharmacopée allemande), l'essai à l'oxalate de Schäfer et l'essai au chromate de De Vrij. La cinchonidine, qui existe dans le sulfate de quinine depuis que l'on prépare ce produit au moyen de l'écorce de cinchona, n'est pas décelée par l'essai à l'ammoniaque de Kerner.

M. Kubli propose deux nouvelles méthodes pour la recherche des autres alcaloïdes de la cinchona dans le sulfate de quinine, l'un qu'il appelle « essai à l'eau » et l'autre qu'il appelle « essai à l'acide carbonique ».

L'essai à l'eau repose sur ce fait que les sulfates des alcaloïdes de la cinchona autres que la quinine sont plus solubles dans l'eau que le sulfate de quinine, tandis que, d'autre part, leurs alcaloïdes sont moins solubles dans l'eau que la quinine elle-même. Donc, en mettant les bases en liberté au moyen d'un alcali dans une solution contenant un poids connu de sulfate de quinine, la quantité d'eau nécessaire à la dissolution de la base est une mesure de la pureté du sel de quinine.

L'essai est conduit de la façon suivante :

On pèse 1,793 grammes de sulfate de quinine séché à 40°-50° C. et qui contient par conséquent 4,6 % (ou deux molécules) d'eau de cristallisation, ou bien encore une quantité équivalente du sel cristallisé que l'on dissout dans 60 grammes d'eau bouillante. La dissolution s'effectue dans une fiole tarée. Après cinq minutes d'ébullition, on ajoute au moyen d'une burette la quantité d'eau nécessaire pour parfaire 62 grammes. Le contenu de la fiole est refroidi à 20° C. en agitant fréquemment, puis abandonné au repos à cette température pendant une demi-heure. On filtre sur un filtre sec, et, à 5 centimètres cubes du liquide filtré on ajoute exactement trois gouttes d'une solution à 10 % de carbonate de soude pur. On verse alors, au moyen d'une burette, de l'eau à 20° C. jusqu'à ce que l'opalescence due aux alcaloïdes en suspension ait disparu.

Avec le sulfate de quinine chimiquement pur, il faut exactement 10 centimètres cubes d'eau distillée à 20° C. pour faire disparaître l'opalescence. Avec des mélanges de sulfate de quinine et de sulfate de cinchonidine, j'ai obtenu les résultats suivants :

Sulfate de quinine contenant	Eau nécessaire pour faire disparaître l'opalescence
1 % de sulfate de cinchonidine . .	10,4 cc.
2 — — —	10,6 —
3 — — —	11,2 —
4 — — —	11,6 —
5 — — —	12,0 —
6 — — —	12,4 —
7 — — —	12,8 —
8 — — —	13,2 —
10 — — —	14,0 —
15 — — —	16,0 —

Dans toutes ces expériences, pour chaque augmentation de 1 % dans la proportion de sulfate de cinchonidine, il y a augmentation de 0,6 centimètres cubes dans la quantité d'eau nécessaire pour faire disparaître l'opalescence.

Des expériences analogues ont été faites avec des mélanges de sulfate d'hydroquinine et de sulfate de quinine. J'ai observé une augmentation de 0,6 centimètres cubes pour chaque addition de 1 % de sulfate d'hydroquinine.

Le sulfate de quinidine a donné une augmentation de 2,6 centimètres cubes ; celui de cinchonine une augmentation de 0,7 centimètres cubes seulement ; le sulfate de cinchonidine contenant 3 % de sulfate d'hydroquinine une augmentation de 0,4 centimètres cubes. Pour un mélange de sulfate de quinine et de sulfate de cinchonidine (contenant 2,5 % de sulfate de quinidine et de sulfate de cinchonine respectivement, et 30 % de sulfate d'hydroquinine) j'ai observé une augmentation de 0,75 centimètres cubes de plus que pour le sulfate de quinine pur à chaque addition de 1 % d'impuretés. Des mélanges contenant des proportions variables des trois alcaloïdes autres que la quinine ont tous donné des accroissements plus ou moins concordants.

Il faut noter que, bien que la quinidine soit aussi soluble dans l'eau que la cinchonidine et beaucoup moins soluble que la cinchonine, en présence de quinine le mélange d'alcaloïdes nécessite, pour se dissoudre complètement, une quantité d'eau beaucoup plus grande qu'un mélange quelconque d'alcaloïdes autres que la quinine. Ceci s'explique aisément par la plus grande solubilité dans l'eau du sulfate double de quinine et de quinidine, en sorte qu'on obtient un précipité plus considérable par addition de carbonate de soude et qu'il faut ajouter une plus grande quantité d'eau pour dissoudre le tout.

Comme la variation du nombre de centimètres cubes d'eau nécessaires à la dissolution dépend en grande partie de la proportion d'alcaloïdes dans le mélange et du sens dans lequel ces alcaloïdes dévient la lumière polarisée, l'auteur admet que l'augmentation maximum pour chaque unité (pour cent) d'impuretés est de 1 centimètre cube d'eau et l'augmentation minimum de 0,7 centimètres cubes en plus des 10 centimètres cubes d'eau nécessités par le sulfate de quinine pur. Il propose, en conséquence, de fixer à 12 centimètres cubes le volume d'eau maximum à employer et à tolérer pour le sulfate de quinine commercial, ce qui correspondrait à 3 % d'impuretés provenant des autres alcaloïdes de la cinchona.

Un échantillon de sulfate de quinine commercial répondant à l'essai officiel de la pharmacopée allemande a été soumis au nouvel essai et a exigé 11,5 centimètres cubes d'eau, ce qui correspond à 1,5-2,0 % d'impuretés.

Cette méthode d'ailleurs ne saurait être appliquée d'une façon exacte au dosage quantitatif du sulfate de quinine.

Par contre, l'auteur croit avoir trouvé dans l'essai

« à l'acide carbonique » un moyen simple et rapide d'évaluer la proportion des impuretés contenues dans les sulfates de quinine du commerce. En combinant les deux essais, on arriverait ainsi à fixer d'une façon assez nette la nature des impuretés elles-mêmes.

Essai à l'acide carbonique. — Lorsqu'on ajoute du carbonate de soude à une solution de sulfate de quinine saturée à la température ordinaire, l'alcaloïde précipité est facilement soluble dans le bicarbonate de soude. En faisant passer dans la solution un courant d'acide carbonique, la quinine se sépare à l'état de carbonate neutre sous forme d'un amas d'aiguilles cristallines. Le carbonate de quinine n'est que très légèrement soluble dans l'eau. Il fait effervescence sous l'action des acides, se dissout aisément dans l'alcool et donne au tournesol une réaction légèrement alcaline. En présence de cinchonine, de cinchonidine et de quinidine, soit isolément, soit ensemble, la séparation des cristaux est retardée, et si la proportion d'alcaloïdes étrangers excède une certaine limite, elle ne se produit plus du tout. Il faut noter toutefois que la présence d'hydroquinine n'agit pas dans le même sens.

Voici maintenant comment on conduit l'essai à l'acide carbonique :

On précipite par trois gouttes de carbonate de soude neutre 5 centimètres cubes de la solution saturée de sulfate de quinine préparée comme dans l'essai à l'eau ; puis on redissout le précipité au moyen de 5 centimètres cubes de bicarbonate de soude exempt de carbonate. On fait alors passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique à raison de 80-100 bulles à la minute pendant une demi-heure à la température de 15° C. Il est essentiel que le gaz carbonique soit exempt d'air atmosphérique avant d'être dirigé à travers la solution. On agite alors le verre où se fait la précipitation jusqu'à ce que le volume de la liqueur surnageante soit bien constant. Avec un précipité volumineux cette opération exige au moins une demi-heure. On fait alors passer le contenu du verre dans une burette graduée en dixièmes de centimètre cube et on abandonne le tout au repos pendant une ou deux heures jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement claire.

Avec des échantillons de sulfate de quinine contenant de 1 à 3 °/₀ d'impuretés, la séparation complète exige parfois un jour entier ; on peut cependant la faciliter en agitant fréquemment le mélange.

Pendant le passage de l'acide carbonique, l'aspect du précipité qui se forme graduellement donne déjà une indication sur la pureté du produit : Avec le sulfate de quinine pur on obtient un aggloméré cristallin qui, examiné au microscope, se présente sous forme d'un amas d'aiguilles très nettes. Avec une proportion d'impuretés de 1 °/₀, le précipité est granuleux ; et avec une proportion d'impuretés de 3 à 4 °/₀ se présente sous forme d'une masse très brillante à la lumière transmise. Pour les échantillons de sulfate de quinine renfermant plus de 10 °/₀ d'alcaloïdes étrangers, on n'observe aucune précipitation au bout de 30 minutes.

Le sulfate de quinine pur donne un précipité amorphe occupant de 1,4 à 1,5 centimètre cube.

En résumé, si nous considérons les résultats fournis par ces deux genres d'essais, nous voyons que le sulfate de quinine pur doit exiger 10 centimètres cubes d'eau dans l'essai dit « essai à l'eau » et doit donner un précipité de carbonate de quinine occupant de 1,4 à 1,5 centimètre cube dans les conditions de l'essai « à l'acide carbonique » indiquées plus haut.

Une proportion de 1 °/₀ d'alcaloïdes étrangers correspond à une augmentation de 1 centimètre cube d'eau et doit donner un précipité occupant 1,8 à 2,0 centimètres cubes. Une proportion de 2 °/₀ d'alcaloïdes étrangers correspond à 12 centimètres cubes d'eau dans le premier essai et donne un précipité granuleux n'occupant pas moins de 1,4 centimètre cube. Pour des proportions de 3,4 et 5 °/₀ d'alcaloïdes étrangers, les volumes d'eau ne doivent pas être supérieurs respectivement à 13, 14 et 15 centimètres cubes dans le premier essai, et les précipités ne doivent pas occuper des volumes respectivement supérieurs à 1 centimètre cube, 0,8 centimètre cube et 0,5 centimètre cube. Enfin le précipité de carbonate doit être nettement granuleux.

SUR LA COMPOSITION ET L'ANALYSE
DE LA
CRÈME DE TARTRE DU COMMERCE

Par M. Alfred H. Allen.

(*Pharmaceutical Journal*, 4e série, nº 1358).

Lorsqu'on la prépare par ébullition du tartre brut avec de l'eau, filtration et cristallisation, la crème de tartre contient toujours plus ou moins de tartrate de calcium qui, bien qu'insoluble dans l'eau froide, se dissout assez facilement dans une solution chaude de tartrate acide de potassium.

En 1880, j'ai décrit quelques expériences entreprises en vue de rechercher jusqu'à quel point le tartrate de calcium peut exister d'une façon inévitable et en quelque sorte légitime dans la crème de tartre. Je rappellerai brièvement les résultats que j'ai obtenus.

J'ai préparé du tartrate de calcium pur en précipitant le chlorure de calcium par une solution neutre de tartrate de soude obtenue au moyen d'acide tartrique pur et de carbonate de soude pur. L'analyse du sel a montré qu'il était rigoureusement neutre.

J'ai préparé d'autre part du bitartrate de potassium pur en divisant en deux parties égales une solution d'acide tartrique pur, neutralisant l'une par le carbonate de potasse pur et ajoutant l'autre.

Des poids connus de ce dernier produit ont été dissous dans des volumes connus d'eau bouillantes. Les solutions ont été additionnées d'un excès de tartrate de calcium humide, puis maintenues à l'ébullition pendant quelques minutes et filtrées bouillantes.

Par refroidissement, il s'est déposé des cristaux de tartrate que j'ai analysés. Dans ces conditions, j'obtenais donc des produits contenant autant de tartrate de calcium qu'il pouvait s'en dissoudre dans les solutions bouillantes de tartrate de calcium employées. La seule variable était la proportion d'eau.

J'ai remarqué tout d'abord qu'il était impossible de dissoudre le bitartrate de potassium dans 15 fois son poids d'eau bouillante. La solution la plus concentrée que j'aie employée contenait 1 partie de bitartrate pour 25 parties d'eau. Le tableau suivant donne les proportions de cendre insoluble et de tartrate neutre de calcium anhydre contenues dans les différents produits obtenus :

Proportion d'eau employée		Cendre insoluble	Tartrate de chaux anhydre
1	25 parties	3,10 °/₀	5,82 °/₀
1 A	25 —	3,28 —	6,39 —
2	50 —	3,40 —	6,39 —
2 A	50 —	3,30 —	6,20 —
3	75 —	4,40 —	8,27 —
3 A	75 —	4,80 —	9,02 —

La proportion de tartrate de chaux neutre et anhydre s'obtient évidemment en multipliant par 1,88 la cendre insoluble.

De ces résultats on peut conclure que la proportion de tartrate de calcium contenue dans la crème de tartre est d'autant plus grande que la proportion d'eau employée à la dissolution est elle-même plus considérable ; mais que, étant donné la proportion d'eau employée dans la pratique, la crème de tartre ne doit jamais contenir plus de 9 à 10 °/₀ de tartrate de chaux. Ces résultats sont confirmés par mes propres expériences et par celles d'un grand nombre d'autres auteurs en ce qui concerne la crème de tartre du commerce.

L'essai adopté par la pharmacopée anglaise correspond à un minimum de 92, 15 °/₀ de bitartrate de potasse sur l'échantillon exempt d'humidité. Aux Etats-Unis, en Allemagne et au Japon on exige une teneur de 99 °/₀ déterminée directement sur l'échantillon sans dessication préalable.

Dans un récent procès engagé à Belfort contre un marchand de crème de tartre qui livrait des produits additionnés de 17,93 °/₀ de tartrate de chaux, M. S. Templeton, professeur à l'Ecole de Chimie industrielle de Belfort, fut commis à la défense de l'accusé. M. Templeton allégua que la pharmacopée anglaise tolère la mise en vente de crèmes de tartre contenant jusqu'à 15 °/₀ de tartrate de chaux et que d'ailleurs un semblable produit constitue un article de très bonne qualité ! Très vivement critiqué au sujet de cette déclaration par la presse de Belfort, M. Templeton prétendit que l'essai imposé par la pharmacopée anglaise se rapporte à 20,9 °/₀ du radical potassium, et qu'on ne peut admettre que tout ce potassium soit à l'état de bitartrate. D'après lui, une partie de cet élément peut se trouver à l'état de tartrate neutre, mais il se garde bien de s'expliquer comment ce sel, qui est extrêmement soluble, pourrait se trouver en si notable quantité dans la crème de tartre, étant donné le mode de préparation de ce dernier produit. Malheureusement pour M. Templeton, les règlements de la pharmacopée anglaise sont très nets sur ce point, puisqu'ils indiquent que « toute trace de tartrate neutre doit être comptée comme bitartrate. »

Depuis quelque temps on livre dans le commerce des crèmes de tartre préparées d'après une méthode entièrement différente de l'ancienne et basée sur un procédé imaginé par M. A. Martignier. D'après cette méthode, les lies de vin neutralisées sont traitées par un excès d'une solution saturée de sulfate de potasse. On obtient ainsi du sulfate de chaux et du tartrate neutre de potasse. On sépare le gypse et l'on décolore la solution de tartrate de potasse par le noir animal. Puis on la traite par l'acide sulfurique en quantité calculée pour obtenir du sulfate de potasse et du bitartrate de potassium.

Il est évident que la crème de tartre préparée dans ces conditions sera exempte de tartrate de calcium, mais qu'elle pourra contenir des sulfates de potasse et de chaux. En fait, la crème de tartre livrée actuellement dans le commerce contient plusieurs unités pour cent de sulfate de chaux, absolument comme l'ancienne contenait plusieurs unités pour cent de tartrate de calcium comme impureté normale. Ces deux impuretés sont parfaitement neutres et inoffensives ; on pourrait cependant, sans se donner trop de peine, les éliminer, si la pharmacopée anglaise prenait le parti d'élever légalement le titre normal de la crème de tartre, et d'adopter celui qui est prescrit dans beaucoup d'autres pays.

Si un échantillon de crème de tartre est exempt d'acide sulfurique et d'acide tartrique libres, s'il contient uniquement des sulfates neutres de potasse et de chaux et du bitartrate de potasse, il neutralisera, avant calcination, un volume d'alcali titré exactement équivalent à l'acide nécessaire pour neutraliser l'échantillon après calcination, y compris l'alcali libre de la cendre insoluble.

Si le produit renferme du bisulfate de potasse, l'acidité de l'échantillon original sera en excès sur l'alcalinité totale de la cendre.

Si le produit renferme du tartrate de chaux, l'acidité de l'échantillon sera moindre que l'alcalité totale de la cendre.

Comme le bisulfate de potasse et le tartrate de chaux ne peuvent coexister en solution, il est évident qu'un seul et même échantillon de crème de tartre ne renfermera jamais ces deux impuretés simultanément. Elles peuvent au contraire coexister dans un produit obtenu par cristallisation et additionné ultérieurement de bisulfate de potasse. On sait, en effet, que le bisulfate de potasse est actuellement employé comme substitut de la crème de tartre sous le nom de « tartaline».

Un échantillon contenant du tartrate neutre de potasse donnerait par calcination une cendre ayant un pouvoir alcalin supérieur à l'acidité de la crème de tartre originale.

Il est évident que l'essai officiel appliqué aux échantillons de crème de tartre contenant du sulfate de chaux indiquera une proportion de bitartrate de

potasse bien au-dessous de la vérité. Chaque unité de tartrate de chaux anhydre présente dans l'échantillon réduira de 2,77 % l'indication en bitartrate de potasse, en sorte qu'un échantillon ne renfermant que 4 % de sulfate de chaux ne donnera à l'essai officiel que 88,92 % de bitartrate de potasse. Un tel résultat ne saurait être admis, et il est à souhaiter que cette anomalie se trouve supprimée dans la prochaine publication de la pharmacopée anglaise.

Il serait avant tout nécessaire d'avoir une méthode très simple, d'une exécution rapide et facile. Un titrage direct de l'échantillon à la soude caustique et à la phénolphtaléine donnerait de bons résultats, à condition que l'on établit une limite à l'addition de bisulfate de potasse, et cela en ne tolérant qu'une certaine quantité de sulfates. Si maintenant on désire obtenir des indications plus précises sur la nature de l'échantillon examiné, il suffit de rechercher l'alcalinité de la cendre soluble et celle de la cendre insoluble et de les comparer avec de l'acidité de l'échantillon original.

Voici maintenant la méthode que je propose :

1. — Dissoudre 1,881 grammes de l'échantillon sec dans l'eau bouillante et titrer la solution à la soude décinormal en employant la phénolphaléine comme indicateur. En l'absence de bisulfate de potasse, chaque centimètre cube d'alcali employé représente 1 % de bitartrate de potasse.

2. — Calciner 1,881 grammes d'échantillon sec au rouge sombre pendant dix minutes, sans chercher à brûler tout le carbone. Traiter le résidu par l'eau bouillante, filtrer et laver le résidu charbonneux.

3. — Titrer le liquide filtré à l'acide chlorhydrique décinormal en employant le méthyl-orange comme indicateur. Pour un échantillon pur, le volume d'acide employé sera exactement égal à celui d'alcali employé dans la première expérience. Chaque centimètre cube *en moins* représente 0,50 % de tartrate de chaux, ou 0,36 % de sulfate de chaux, ou bien enfin 0,60 % de tartrate neutre de potasse. Chaque centimètre cube *en plus* représente 0,71 % de bisulfate de potasse.

Si l'on traite par le chlorure de baryum le liquide filtré, le poids de sulfate de baryte obtenu permettra de déterminer directement la proportion de sulfate de chaux ou de potasse et de déduire le tartrate de chaux.

4. — Calciner le résidu charbonneux, dissoudre dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décinormal, filtrer si cela est nécessaire, laver et titrer le liquide filtré à la soude décinormale en employant le méthyl-orange comme indicateur. Le volume d'alcali employé donne le calcium de l'échantillon. Chaque centimètre cube représente 0,50 % de tartrate de calcium ou 0,36 % de sulfate de chaux anhydre.

La prise d'échantillon que j'ai indiquée est peut-être un peu trop faible, et il sera plus simple d'opérer sur 3,762 grammes. Dans ce cas, bien entendu, les pourcentages d'impuretés correspondant à chaque centimètre cube des liqueurs décinormales seront moitié moindres que dans le cas précédent.

Enfin, dans quelques cas exceptionnels, on est conduit à examiner la crème de tartre au point de vue de sa teneur en acide tartrique. Mais ce genre d'analyse est en dehors des limites du sujet que je me proposais de traiter.

LINDUSTRIE SUCRIÈRE EN ALLEMAGNE

Les exportations du sucre allemand en 1895 ont atteint 4775394 quintaux pour le sucre brut et 4153947 quintaux pour le sucre raffiné. Ces chiffres sont supérieurs à tous ceux que l'on avait enregistrés jusqu'ici. La majeure partie de ce sucre a été importée en Angleterre (6158000 quintaux) où la consommation par habitant est trois fois plus forte qu'en Allemagne. Les exportations vers les Etats-Unis ont été extrêmement variables en raison même des fluctuations des tarifs douaniers. Après l'établissement des primes en Allemagne, les exportateurs se sont vu supprimer l'exemption de droits dont ils jouissaient en Amérique. En 1895, les Etats-Unis ont importé 493169 quintaux de sucre brut et 115140 quintaux de sucre raffiné. Par ordre d'importance, la Hollande vient en troisième ligne, principalement pour les sucres bruts ; mais les exportations allemandes de sucre brut ou raffiné vers ce pays sont également très variables. Elles sont tombées de 745150 quintaux (année 1894) à 411650 quintaux (année 1895). Les mêmes fluctuations s'observent dans les consignations de sucre allemand en Belgique qui était autrefois un des meilleurs débouchés pour les sucres allemands et qui n'importe plus que des quantités insignifiantes. Ces importations se sont élevées en 1895 à 3480 quintaux contre 72600 quintaux en 1875.

La Suède suffit à sa propre consommation et commencera sous peu à exporter elle-même une partie de sa production. Les droits protecteurs établis dans ce pays ont d'ailleurs réduit considérablement les importations allemandes.

La Norwège est au contraire un excellent débouché pour les sucres allemands. Les importations dans ce pays se sont élevées en 1895 à 102230 quintaux pour la Norwège, à 83630 quintaux pour le Danemark et à 78090 quintaux pour la Russie.

Grâce aux réductions de transports consentis par les compagnies allemandes de chemin de fer, les importations de sucre en Suisse ont considérablement augmenté depuis 1893. En Italie, où les sucres allemands ont été frappés de droits d'entrée, les importations sont tombées de 256080 quintaux (année 1894) à 41750 quintaux en 1895.

Les importations en Roumanie ont également diminué dans de fortes proportions.

Le Portugal a importé 30500 quintaux de sucre allemand en 1895.

Un fait à noter est l'accroissement des importations en Extrême-Orient, principalement vers l'Inde et le Japon. En 1895, ce dernier pays a importé

90 300 quintaux de sucre allemand, et il est probable que ce chiffre sera fortement dépassé en 1896.

En Afrique, particulièrement au Cap et au Maroc, les importations ne dépassent pas 17000 quintaux, ce qui répresente également l'importation canadienne.

Les importations pour l'Amérique du Sud sont à peu près nulles, et elles diminuent également pour l'Australie.

En résumé, les débouchés extérieurs pour le sucre allemand deviennent de plus en plus restreints. La Suède, la Belgique, la Roumanie et l'Australie tendent de plus en plus à s'affranchir de l'Allemagne. Dans d'autres pays, comme la Hollande, l'Italie et surtout les Etats-Unis, les remaniements des tarifs douaniers tendent plutôt à restreindre les importations, et ces diminutions ne sont pas compensées par les nouveaux débouchés créés en Extrême-Orient.

A l'heure actuelle, l'Allemagne exporte 60 % de sa production sucrière, principalement vers le Royaume-Uni.

(*Journ. Soc. Arts*).

UN SUBSTITUT DU LAIT DE FEMME

Par M. A. Worcester.

J'ai eu dernièrement l'occasion de suivre les remarquables recherches entreprises à Dresde sur un substitut du lait de femme destiné à l'alimentation des nouveaux-nés.

La supériorité du produit (1) préparé à Dresde résulte de ce que sa fabrication tient compte de la différence essentielle qui existe entre la caséine et la lactalbumine au point de vue de la nutrition. Les analyses du professeur Lehmann ont montré que le lait de vache est deux fois plus riche en caséine que le lait de femme, lequel est au contraire plus riche en lactalbumine, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants.

	Lait de vache	Lait de femme
Caséine	3,0 %	1,2 %
Albumine . . .	0,3 —	0,5 —
Graisse	3,5 —	3,8 —
Sucre	4,6 —	6,0 —
Cendre	0,7 —	0,2 —
Eau	88,0 —	88,3 —
	100,0 —	100,0 —

Si donc on dilue le lait de vache au moyen d'une quantité d'eau suffisante pour réduire sa teneur en caséine à celle du lait de femme, le mélange ne renfermera plus assez de lactalbumine.

De plus, si ce lait est stérilisé, il perdra une nouvelle quantité de lactalbumine par coagulation.

On peut ajouter l'albumine sous trois formes différentes : l'albumine peptonisée, le jus de viande et l'albumine d'œuf. Cette dernière est de beaucoup la plus avantageuse, car elle se rapproche très sensiblement de la lactalbumine et peut être obtenue aisément.

Méthode de Dresde. — A un blanc d'œuf frais on ajoute par petites portions 52 grammes de sucre de lait et l'on agite vivement *sans battre*, car le blanc d'œuf en neige ne se mélange pas facilement à l'eau. A la pâte ainsi obtenue on ajoute 850 gr. d'eau en agitant constamment ; puis on filtre cette émulsion, à travers un linge fin, dans un demi-litre de lait. On agite encore un peu pour compléter le mélange.

Le lait doit contenir 3,5 % de matières grasses.

On ajoute parfois à ce produit un peu d'eau de chaux ou de carbonate de soude. C'est là une pratique absolument illusoire, sinon nuisible. Sans doute le lait de vache est acide au tournesol. Mais ce réactif ne saurait servir de guide si l'on se souvient que le lait renferme des phosphates en solution. Quoiqu'il en soit, toute addition d'alcali a pour effet d'absorber en pure perte une quantité correspondante de suc gastrique qui sert à sa neutralisation.

(*Pharmaceutical journal*).

(1) La supériorité (!) du produit est en réalité qu'il peut se mettre en bouteille et se vendre surtout à l'étranger.

Dans les produits artificiels que l'on destine à la nutrition des enfants, il faut s'attacher moins à la composition centésimale qu'à l'assimilation physiologique.

EXPÉRIENCES DE TURBINAGE
DU MOUT DE RAISIN, ET DE VINIFICATION
AVEC ADDITION DE LEVURES PURES

Par le Dr C. Forti

(*Bollettino di notizie agrarie*, 1896, n° 37).

Dans un rapport publié par le Ministère italien de l'agriculture en 1893, l'auteur avait déjà communiqué les résultats qu'il avait obtenus dans ses premiers essais sur cette méthode. Dans cette nouvelle publication il décrit toutes les autres expériences qu'il a faites jusqu'en 1895.

La question de la défécation des moûts de raisin, spécialement dans les pays chauds, a toujours été de la plus haute importance, soit pour obtenir des fermentations plus régulières, soit pour éliminer le plus grand nombre possible des microorganismes qui se trouvent dans les moûts, et rendre ainsi plus efficace un ensemencement de levure pure, soit enfin pour se libérer d'une énorme quantité de matières suspendues qui rendent difficile la clarification.

Quelques auteurs, et même des praticiens, avaient préconisé la centrifugation ou turbinage comme un des moyens plus indiqués pour atteindre ce but, qui intéresse beaucoup l'industrie. C'est pour cela que M. Forti s'en est occupé plus particulièrement à Perugia (Ombrie) et à Cerignola (Pouille).

En 1893 ont été traités à Perugia 200 hectolitres environ de moût de raisin, divisés en deux séries :

a) Moût de *Pouille* avec 5 0/0 d'eau (auparavant bouillie).

b) Même moût de *Pouille* avec 20 0/0 de moût de raisin blanc.

On a en outre traité encore quelques hectolitres du moût du type *Chianti*.

On a fait des cultures dans des milieux liquides et solides avec des échantillons pris très-fréquemment

de tous ces moûts, et même avec des raisins et des vins : on a aussi fait des nombreuses numérations de cellules, et des colonies qui s'étaient développées dans les cultures.

Les moûts turbinés ont fermenté avec un certain retard en comparaison aux témoins ; avec une addition de levure pure active on a toujours observé une fermentation très-prompte et régulière. Le turbinage n'a donc pas altéré les propriétés nourricières des moûts pour les ferments.

On n'a jamais obtenu la stérilisation parfaite du moût en le faisant passer une seule fois dans la turbine ; on y est arrivé seulement avec deux ou trois traitements, ce qui n'est plus convenable dans l'industrie.

L'effet mécanique du turbinage est toutefois très considérable, car avec un seul traitement on est arrivé à éliminer 72 à 76 0/0 des microorganismes et 90 à peu près en faisant passer trois fois le moût dans la machine (un centrifuge *Bergh* de la maison Burmeisters de Copenhague).

La filtration du moût turbiné procède beaucoup plus rapidement que celle du moût naturel ; on a employé un filtre *Entzinger* à papier, et les liquides filtrées ont été trouvées presque toujours parfaitement stériles.

Le turbinage a toujours été trouvé plus efficace sur les moûts en fermentation que sur les moûts frais.

L'effet physiologique est des plus remarquables, car les cellules qui restaient dans les moûts turbinés étaient plus nombreuses des colonies qui se développaient dans la gélatine ; en outre, les moûts turbinés, quoique non stériles, ont repris à fermenter avec un retard très-sensible.

Le moût qui sort de la turbine abandonne assez rapidement un dépôt assez lourd, contenant des microorganismes, et le liquide clair séparé reprend la fermentation beaucoup plus lentement du moût trouble.

L'effet chimique du turbinage n'a pas pu être étudié à fond ; on a observé une diminution considérable des matières insolubles, et par conséquent une légère augmentation du sucre, etc. La composition du moût turbiné n'a pas été altérée de façon à amoindrir l'énergie multiplicative et fermentative des levures.

Les moûts turbinés ont toujours fermenté plus régulièrement que les moûts naturels, et le Jury des Expositions réunies de Milan en 1894 a trouvé fort avantagés les vins faits avec ces moûts turbinés, même sans aucune addition de levure.

Pour la vinification en 1892 et en 1893 ont été employées trois levures pures différentes tant avec les moût naturels qu'avec les moûts turbinés, en formant ainsi une série comprenant :

- Moûts naturels témoins
- Moûts naturels avec levure
- Moûts turbinés témoins
- Moûts turbinés avec levure.

Le résultat a été douteux pour les vins préparés en 1892, dont on a déjà parlé dans le rapport du Mai 1893, mais très-remarquable pour les vins de l'année suivante.

Des trois levures employées en 1893, la meilleure a été trouvée celle de *Barbera*, moins bonne celle de *Nebiolo*, et encore moins celle de *Moscatello*, qui a donné un vin sans bouquet. Il faut ajouter que ce dernier ferment avait été choisi expressement, pour s'assurer s'il était capable de nuire à la qualité du vin.

On a aussi fait une expérience, en ajoutant aux vendanges une certaine quantité de moût de raisins soigneusement choisis quelques jours avant, et qui était en pleine fermentation, provoquée par ses levures naturelles ; ces raisins, ça va sans dire, étaient du même vignoble des vendanges. Le résultat a été un peu douteux, mais on a quand même observé une certaine amélioration.

En 1894 les essais ont été faits à Cerignola (Pouille) dans l'établissement Pavoncelli, avec une très-grande quantité de moûts et de vins.

On a traité, soit par le turbinage soit par le levurage, du moût tout frais, du moût en légère fermentation bien avancée, du moût arrivé à 38° de température, du vin de l'année, du vin chargé de lie, et enfin du vin *agrodolce* (aigre-doux).

Ces nouveaux essais ont parfaitement confirmé les résultats obtenus à Perugia en 1892 et en 1893, au point de vue des microorganismes, et de la fermentescibilité des moûts turbinés. Les vins malades ont pu être conservés plus longtemps que les témoins, mais sans être guéris.

Le levurage des moûts, turbinés ou naturels, a apporté des améliorations satisfaisantes.

Mais l'ensemencement de ferments purs et actifs a spécialement avantagé les vins qui commençaient à tourner à la maladie de l'*agrodolce*. C'est une levure de *Barbera* qui s'est montrée la plus efficace, même avec des vins contenant 12 à 13 0/0 d'alcool, de même qu'une levure indigène, le N° 28.

On a traité avec ces deux levures plus de 2000 hectolitres de vin encore sucré et qui devenait *agrodolce* ; après deux mois le directeur de l'établissement constata que ce vin était devenu bon et commerciable.

On a fait encore des autres expériences de levurage, à Perugia, en Sicile, en Piémont, mais nulle part avec des résultats si bons comme en Pouille.

L'auteur est d'avis que l'addition de levures sélectionnées est plus indiquée pour les moûts déféqués que pour les moûts naturels, pour les moûts blancs que pour les roux, et que la fermentation complémentaire au printemps des vins restés doux doit être régularisée par l'introduction d'une bonne levure.

Il est convaincu que les propriétés spécifiques du ferment ne se manifestent point d'une manière uniforme, mais que cela dépend essentiellement de la nature du moût ; par conséquent, il est nécessaire pour chaque moût ou type de moût de choisir les levures qui lui conviennent mieux. C'est ce qu'on ne peut pas faire avec les seules recherches physio-morpho-

logiques, au moins jusqu'à présent, et des essais de fermentation sont absolument nécessaires pour arriver à une sélection rationnelle, utile pour l'industrie.

RECHERCHES SUR LES CARACTÈRES DIFFÉRENCIELS DES LEVURES DE VIN

Par le Dr C. Forti

(*Bollettino di notizie agrarie*, 1896, n° 37).

Dans ce deuxième rapport, publié dans le même numéro du *Bollettino* cite, l'auteur expose très sommairement tout le travail qu'il a fait à Perugia jusqu'au décembre 1895 sur les levures de vin, travail qu'il pensait de publier sous forme de plusieurs mémoires indépendants.

Le principe fondamental dont est parti M. Forti pour instituer ces essais est celui dont on a parlé toute à l'heure, que la sélection des levures destinées aux applications industrielles ne peut point se faire en prenant en considération les seuls caractères physiomorphologiques, mais exige des essais de fermentation pour bien étudier aussi les caractères zymogènes de chaque levure.

Il a donc institué des nombreuses séries d'expériences, dans le but de s'arrêter sur celles qui donnaient des résultats utiles, et d'abandonner les autres.

On a donc fait des essais avec :

1° — Quantités différentes de sucre
2° — » » d'acidité
3° — Différents moûts naturels
4° — » degrés de température
5° — » hydrates de carbone
6° — » substances azotées
7° — » agents antifermentatifs
8° — Vins contenants encore du sucre
9° — Mélanges de levures

L'auteur a pris en considération dans ces essais les caractères suivants :

1° — Aspect macroscopique des liquides fermentées
2° — Pouvoir fermentatif
3° — Pouvoir végétatif (ou multiplicatif)
4° — Propriétés physio-morphologiques

M. Forti donne une grande importance à l'aspect macroscopique des liquides fermentées ainsi qu'à tous leurs caractères extérieurs. Il a relevé la constance pour chaque culture, de la forme du dépôt de levure au fond des ballons, ce qui permet déjà un groupement de diverses catégories de ferments.

La formation ou non d'un voile à la surface amène à une autre division.

La production d'odeurs ou parfums spéciaux est à considérer ; mais ces parfums sont généralement peu persistants et difficiles à reconnaître dans les moûts naturels. La formation du bouquet doit dépendre d'une sorte de fusion entre les caractères du moût et ceux du ferment ; et l'auteur doute qu'il soit possible de différencier les levures à l'appui d'une production de parfum.

L'odeur vineuse, qui n'est autre chose que le bouquet, a été constatée avec presque tous les ferments, même avec des moûts artificiels.

La forme des cellules, leur rapidité de multiplication, la formation des spores, la forme des colonies superficielles et profondes dans la gélatine acide, la clarification, les modifications dans la couleur et la saveur du milieu fermenté, la richesse en écume, la la manière de se déposer des levures après agitation, ont été aussi considérés par l'auteur, et lui ont permis de trouver des autres différenciations parmi les diverses cultures pures, dont il s'est servi dans ses essais.

Au point de vue de l'énergie végétative ou multiplicative, on n'a pas trouvé des différences bien nettes et constantes, mais on a fait des observations générales, qui démontreraient l'utilité de poursuivre ces recherches. Il est intéressant de relever cette remarque, que M. Forti a fait avec une grande quantité de levures pures et naturelles, en laboratoire comme dans la cave : savoir que le nombre des cellules de levure reste à peu près constant, c'est-à-dire qu'il n'augmente plus sensiblement, du moment où la fermentation atteint son maximum d'intensité.

Mais le caractère qui a plus d'importance pour les applications industrielles est sans doute le pouvoir fermentatif.

L'auteur s'est servi de déterminations d'alcool, de sucre, de poids spécifique, etc.

Toutes choses égales d'ailleurs, il a constaté des différences remarquables entre divers ferments. En changeant l'une ou l'autre des conditions extérieures, ou du milieu, le pouvoir fermentatif a été influencé diversement suivant la nature du ferment.

Les résultats plus intéressants ont été déterminés par les variations dans la température, dans l'aliment azoté, dans l'acidité, et par la richesse alcoolique du milieu.

Tous les ferments ont plus ou moins souffert par un séjour de cinq à quinze jours dans un moût à 35°. Les ferments qui avaient vécu seulement cinq jours à cette température ont presque toujours repris vigueur, quand ils ont été portés à la température ordinaire dans du nouveau moût ; presque jamais au contraire les ferments maintenus quinze jours à 35°.

Un séjour prolongé (quelques semaines) à 25° est aussi nuisible aux levures.

Les moûts fermentés à 35°, portés à la température ordinaire, n'ont jamais achevé leur fermentation : mais après avoir été ensemencés avec du ferment frais, ils ont toujours fermenté régulièrement.

Par ces premiers essais M. Forti s'est formé la conviction qu'ils existent des levures diversement résistantes aux températures relativement élevées pour le processus fermentatif, ce qui présente un bon critérium pour la sélection.

Les différences observées dans les essais sur l'influence de la nature et de la quantité de l'aliment azoté sont encore plus frappantes, et l'auteur les a résumées en ces trois propositions :

1. Les divers ferments s'adaptent diversement à la forme de l'aliment azoté.

2. La quantité d'azote nécessaire aux différents ferments pour qu'ils expliquent toute leur énergie, est différente suivant la nature du ferment.

3. La quantité d'azote nécessaire à un ferment pour expliquer toute son énergie est aussi différente, suivant la forme sous laquelle se trouve l'azote.

Ces propositions sont sans valeur naturellement pour les conditions dans lesquelles ont été faites les expériences ; mais si elles pouvaient être généralisées, elles auraient une grande importance pour la pratique.

En effet, les moûts naturels présentent des différences remarquables dans leur composition chimique, qui doivent s'étendre aussi aux substances azotées. Si les propositions citées tout à l'heure se vérifient d'une manière constante, il en résulte que les levures pures s'adaptent diversement aux différents moûts, suivant la nature et les proportions de l'aliment azoté présent.

L'influence du degré d'acidité a été trouvée différente, à égalité des autres conditions, suivant :

1° La nature du ferment.
2° La quantité du sucre présent.
3° La température de fermentation.

Le pouvoir fermentatif des levures introduites dans des vins encore doux, a été trouvé différent ; il y en a en effet qui attaquent le sucre même en présence de 12° à 13° $^{0}/_{0}$ d'alcool, tandis que d'autres sont inactifs avec un degré alcoolique beaucoup plus faible.

La formation des spores à 25° ne présente pas, selon l'auteur, des différences suffisantes ; pour les levures elliptiques on devrait étudier ce phénomène au point de vue des températures limites.

La forme des colonies dans la gélatine, que certains auteurs croient suffisante pour différencier les levures, n'a point, aux yeux de l'auteur, une trop grande valeur. Il assure en effet que cette forme varie pour un même ferment pur, suivant le milieu ou celui-ci a été cultivé avant d'être ensemencé dans la gélatine ; et aussi, à parité de milieu, suivant les conditions extérieures dans lesquelles il avait vécu.

L'auteur se réserve de communiquer d'autres observations, et parle d'une espèce de *monilia* et d'un *mycoderma* qu'il a trouvés dans un vin de Pouille, et qui peuvent devenir nuisibles aux bons ferments.

M. Forti est d'avis que de ces premiers essais il ressort la possibilité d'arriver à sélectionner les levures, en prenant pour base leurs caractères fermentatifs.

Les levures de vin, selon lui, forment deux grands groupes : levures de la fermentation principale, ou tumultueuse, et levures de la fermentation secondaire ou lente. On ne peut point les distinguer sans des essais de fermentation.

Pour faire la sélection il faudra encore se mettre dans des conditions pratiques, au point de vue, soit de la nature du moût, soit des conditions extérieures, car on peut trouver très bonne une levure pour un moût, et moins bonne, ou mauvaise, pour un autre moût. C'est d'ailleurs ce qu'on a déjà constaté bien souvent dans la brasserie.

PRODUCTION DE L'AMBRE EN PRUSSE

L'exploitation de l'ambre en Prusse constitue un monopole entre les mains d'une compagnie qui possède les deux mines les plus riches, celle de Palmnicken et celle de Kraxtepelle. L'annuité à payer au gouvernement allemand est de 650 000 marks.

En dehors de la production des deux mines principales, on a recueilli en 1895 une assez grande quantité d'ambre sur la plage de Pillau (Prusse orientale) A la suite des tempêtes de Nord-Ouest, cette plage se recouvre d'une couche de varech qui atteint jusqu'à un mètre de hauteur. et dans laquelle se trouvent disséminés des fragments d'ambre. La récolte de cet ambre est confiée à des femmes et à des enfants qui, à certaines époques de l'année, réalisent des bénéfices pouvant atteindre 30 et même 40 francs par jour.

La production d'ambre brut a été de 100 tonnes en 1895, contre 140 tonnes en 1894. La majeure partie de cet ambre est fondu pour la préparation des laques et des vernis. Seuls, les gros fragments sont conservés pour être travaillés ultérieurement.

(*Journ. Soc. Arts*).

EXPOSITION INTERNATIONALE
DE BRUXELLES EN 1897

SECTION DES SCIENCES

« L'Exposition internationale qui doit s'ouvrir à Bruxelles en 1897, comprendra une Section internationale des Sciences divisée en sept classes ; Mathémathiques et Astronomie, Physique, Chimie, Géologie et Géographie, Biologie, Anthropologie et Bibliographie. Divers avantages sont accordés aux participants, qui n'auront notamment rien à payer pour les emplacements, et jouiront de réductions de taxes sur les transports par chemin de fer.

« A l'occasion de cette Exposition, le Gouvernement belge a mis au concours des séries de questions (Desiderata et Questions de concours), en affectant des primes en espèces aux meilleures solutions. Parmi ces concours, il s'en trouve un certain nombre formulés par la Section des Sciences et jouissant d'un ensemble de primes s'élevant à 20,000 francs.

« Des brochures contenant de plus amples explications sont à la disposition de tous ceux qui en feront la demande au Commissariat général du Gouvernement, 17, rue de la Presse, à Bruxelles ».

(SECTION 5bis)

Le Gouvernement belge a institué à l'Exposition internationale de Bruxelles, en 1897, une Section scientifique, chargée d'organiser le groupement de

travaux, de collections et d'appareils relevant spécialement du domaine de la Science.

La section comprend sept classes distinctes, rangées en deux divisions principales :

A. Sciences physiques et mathématiques :

1° Classe 80. *Mathématiques et astronomie* : mathématiques, mécanique, astronomie ; physique du globe et météorologie ; géodésie ; topographie.

2° Classe 81. *Physique* : métrologie ; physique.

3° Classe 82. *Chimie* : chimie ; physico-chimie ; techno-chimie : photo-chimie.

B. Sciences naturelles

4° Classe 83. *Géologie et géographie* : géologie ; géogénie ; géologie appliquée ; minéralogie ; pétrographie ; cristallographie ; paléontologie ; géographie.

5° Classe 84. *Biologie* : botanique, zoologie ; physiologie ; bactériologie.

6° Classe 85. *Anthropologie.*

ANNEXE

7° Classe 86. *Bibliographie.*

Le compartiment des Sciences est *international.*

Il sera installé dans l'aile droite du bâtiment principal *permanent* de l'Exposition, par conséquent dans d'excellentes conditions au point de vue des dangers d'incendie, d'humidité, etc.

L'internationalité du compartiment sera reflétée dans sa décoration, où se trouveront confondues les couleurs nationales des divers pays.

L'espace attribué au compartiment des sciences sera réparti entre les divers pays représentés à l'Exposition, proportionnellement à l'étendue des espaces occupés par les compartiments nationaux de chacun de ces pays, sous réserve toutefois de l'emplacement nécessaire pour les exposants n'appartenant pas à un des pays représentés.

Les personnes ou les sociétés exposant des travaux, appareils, instruments et collections rentrant dans le cadre de la *Section des sciences* n'auront *rien à payer* pour les emplacements, non plus que pour la décoration, la surveillance et le balayage des salles, à la condition que leur participation s'opère en dehors de toute idée commerciale ou industrielle, faute de quoi elles auraient à acquitter les taxes d'emplacement, d'après le tarif de leurs compartiments nationaux respectifs.

Il a été, en outre, alloué à la Section des Sciences une certaine somme d'argent destinée aux aménagements spéciaux ; ce qui permettra, dans bien des cas, de supprimer, ou d'atténuer tout au moins, au profit des exposants, les frais ordinaires d'installation. Des mesures seront prises pour garantir autant que possible les objets exposés contre toute perte ou avarie, sans qu'il puisse cependant être assumé de ce chef aucune responsabilité. (Voir le règlement).

Le transport gratuit par chemin de fer de l'État est accordé, tant à l'aller qu'au retour, en faveur des objets d'origine belge. Les objets étrangers paieront la taxe pleine à l'aller et jouiront du transport gratuit au retour. Des réductions de taxe seront également accordées sur la plupart des réseaux étrangers.

Les produits étrangers seront importés en franchise des droits d'entrée, à charge de réexportation.

Les produits, tant belges qu'étrangers, seront admis dans l'enceinte de l'Exposition à partir du 10 mars jusques et y compris le 10 avril 1897. Ils devront être complètement installés le 15 avril.

Le service de la manutention sera fait gratuitement pour les objets exposés dans la Section et jouissant d'emplacements gratuits.

Les exposants peuvent obtenir, les Belges auprès du Commissariat général du Gouvernement (1), les étrangers auprès de leurs Commissaires respectifs, les documents réglant les détails de ce qui vient d'être dit touchant les transports, l'exemption des droits d'entrée, les installations et la manutention.

Les exposants belges, ainsi que ceux dont les pays ne sont pas représentés, devront faire parvenir à M. le Commissaire Général du Gouvernement belge leurs demandes d'admission, sur lesquelles aura, de plus, à statuer un Comité institué par le Gouvernement.

Les exposants dont les pays sont représentés devront faire parvenir leur demande d'admission aux représentants ou délégués de leurs pays respectifs.

La Section spéciale de Sciences ayant été introduite après coup dans le programme de l'Exposition, son organisation a subi certains retards. Les exposants voudront bien contribuer à réparer le temps perdu en faisant connaître *leur adhésion le plus promptement possible* et en fournissant, sans tarder, des indications précises sur la *nature* et sur l'*étendue* des installations projetées (vitrines, surfaces, cloisons, dispositifs spéciaux, etc.).

Il est souhaitable, si des renseignements *définitifs* ne peuvent être fournis à bref délai, que des données approximatives soient communiquées *de suite*, soit au Commissaire général, soit aux Commissaires ou Délégués dont relèvent les exposants des divers pays.

Des conférences, exhibitions et démonstrations d'appareils, causeries et promenades scientifiques, seront organisées pendant l'Exposition, au sein de la Section ; elles pourront avoir lieu sur invitations. Ceux d'entre les exposants qui voudront bien y prêter leur concours sont priés de faire connaître leurs intentions à ce sujet.

Le Commissaire général du Gouvernement belge, dirige l'organisation du compartiment de la Section. assisté d'un commissaire nommé spécialement pour cette Section par le Gouvernement.

A l'occasion de l'Exposition de 1897, le Gouvernement belge a mis au concours des séries de questions formulées à cette fin par les diverses sections.

(1) Toute correspondance peut être adressée, de Belgique, en franchise de port au Commissariat général du Gouvernement, *17, rue de la Presse, à Bruxelles.*

On trouvera ci-après la liste des questions émanant de la *Section des Sciences* et de quelques autres encore, qui ont paru devoir intéresser spécialement le monde scientifique.

Les conditions de participation aux concours et la liste complète de ces derniers font l'objet d'une brochure publiée par les soins du Commissariat général. Cette brochure sera adressée à tous ceux qui en feront la demande. Les articles ci-après en constituent *les points essentiels*.

Art. 1er. — Pour participer aux concours pour l'obtention des primes en espèces, les exposants devront adresser au Commissariat Général du Gouvernement, par l'entremise, en ce qui concerne les exposants étrangers, des représentants ou délégués de leurs pays respectifs, une déclaration spécifiant le numéro et l'énoncé des desiderata ou des questions de concours auxquels ils entendent répondre, ainsi que les objets qu'ils présentent à cet effet. Cette déclaration, dont il sera délivré récépissé, devra parvenir au Commissariat général du Gouvernement *avant le 15 avril 1897. Aucune prime en espèces ne pourra être décernée aux exposants qui ne se seraient pas conformés à cette règle.*

(Les objets ou mémoires constituant les réponses devront figurer dans les compartiments respectifs des Sections par lesquelles les questions ont été formulées).

Art. 3. — Il sera institué un Jury international chargé de décerner les primes. Le Jury commencera ses opérations le 15 juin 1897.

Art. 7. — Les réponses aux questions prononcées doivent être rendues tangibles par des objets exposés. Les primes ne pourront être décernées à des documents, tels que plans, mémoires, etc., que si la représentation matérielle des objets n'est pas possible dans l'enceinte de l'exposition, ou que la solution ne comporte pas de réalisation matérielle.

(Il n'est pas indispensable que les réponses aux desiderata et questions de concours constituent des travaux inédits. Elles peuvent être représentées par des solutions publiées antérieurement).

Art. 8. — La prime attribuée à une *série* de questions sera décernée à la solution *la plus méritoire*, à moins que la division de cette prime ne soit prévue.

Art. 9. — Les exposants qui accepteraient une fonction dans le Jury international seront exclus du concours pour l'obtention des primes ou récompenses.

Outre les concours auxquels se rapportent ces dispositions générales, il a été organisé un concours spécial, auquel est attribuée une prime de 25,000 fr. Cette prime, mise à la disposition de la Commission organisatrice de l'Exposition par M. L. Somzée, sera décernée, par un Jury spécialement institué à cet effet, à l'auteur, soit de la solution d'un des desiderata, soit d'un progrès réalisé qui en sera jugé digne.

Classe 81. — Physique.

Desideratum. N° 211. — Le principe de Watt, connu aussi sous le nom de principe de la paroi froide, est-il rigoureusement vrai ? Expériences à l'appui.

Prime : 500 Francs.

Idem. N° 212. — Apporter dans le mécanisme des balances de précision un perfectionnement au système d'arrêt dit « triple arrêt » (arrêt par la manœuvre d'un seul bouton du fléau, des plans extrêmes et des plateaux), assurant d'une manière plus parfaite qu'avec les systèmes antérieurs la stabilité de l'état d'équilibre, c'est-à-dire l'invariabilité du zéro.

Ce système sera appliqué à une balance de la force de 200 à 500 grammes, sensible au 1/10 de milligramme. Prime : 500 Francs.

Idem. N° 213. — On demande une théorie complète des machines électro-statiques à influence. Établir cette théorie sur des expériences nouvelles et arriver à la construction : 1° d'une machine à polarité invariable ; 2° d'une machine à polarité alternative. Prime : 500 Francs.

Concours. N° 232. — Présenter un mécanisme permettant, dans une balance de précision, le dépôt des poids sur les plateaux, sans nécessiter l'ouverture de la cage de la balance.

Classe 82. — Chimie.

Desideratum. Série N° 214. — On demande la solution de l'une des questions suivantes, relatives à un progrès important dans le domaine de la chimie organique :

A) Établir la constitution du camphre sur des réactions tant analytiques que synthétiques.

B) Différencier par des réactions *chimiques* nouvelles les isomères optiques.

C) Déterminer analytiquement et synthétiquement les relations qui existent entre le sucre de canne et les autres sucres.

D) Établir d'une manière décisive le fait connu sous le nom d'énolisation, ainsi que la loi qui régit la transformation d'un groupe du genre de $>$ CH.CO en $>$ C = C(OH).

E) On demande une méthode pratique pour transformer, sans grands frais, l'azote de l'air en ammoniaque.

F) Trouver un procédé pratique et plus économique que les procédés actuels pour la préparation du chlore, en partant du chlorure de calcium.

Prime : 1,200 Francs.

Idem. N° 215. — On demande une bonne méthode, d'application facile, pour transformer le groupement $C_1 = N$ en groupement alcool C_1H_2 (OH) ou éther haloïde de C_1H_2X(X = Cl. Br. I).

Procédés pratiques pour l'obtention par synthèse de l'alcool éthylique. Prime : 400 Francs.

Desideratum. N° 216. — On voudrait avoir un procédé nouveau préférable à ceux qui sont actuelle-

ment connus pour fixer les couleurs azoïques sur les diverses fibres textiles. PRIME : 200 FRANCS.

Idem. N° 217. — Déterminer sur quelques exemples les produits auxquels les alcaloïdes donnent naissance lorsqu'ils disparaissent dans les drogues conservées. PRIME : 200 FRANCS.

Concours. Série N° 234. — *A*) Perfectionner les procédés de recherche des densités pour l'usage pratique des laboratoires d'analyse.

B) L'acide HI étant un gaz encore peu commmode à préparer, indiquer une méthode essentiellement pratique pour l'obtenir.

C) Perfectionner, de manière à les rendre plus commodes et plus pratiques, les méthodes de distillation fractionnée usitées dans les laboratoires scientifiques.

D) Perfectionner les méthodes servant dans les laboratoires scientifiques, à obtenir des cristaux bien conformés et de notables dimensions.

PRIME : 200 FRANCS.

Idem. Série N° 235. — *A*) On demande un bon procédé d'analyse des produits de la distillation des matières fermentées permettant un dosage, satisfaisant au point de vue de l'exactitude et à celui de la rapidité, des divers produits volatils qui se trouvent mélangés dans les alcools industriels.

B) On demande l'ensemble des précautions à prendre pour obtenir un carbure de calcium assez pur pour que l'acétylène que ce produit dégage au contact de l'eau soit propre à être employé tel quel à l'éclairage. PRIME : 500 FRANCS.

Idem. Série N° 236. — *A*) Quelles seraient les me-

sures à prendre pour développer l'industrie des produits chimiques scientifiques, notamment de ceux qui dérivent du goudron de la houille, des fermentations, etc.

B) On demande un travail faisant ressortir d'une façon détaillée l'appui que la Science et l'Industrie chimique se sont mutuellement prêté durant le XIXᵉ siècle. PRIME : 300 FRANCS.

Classe 84. — Biologie.

Desideratum. Série N° 222. — On demande des recherches amenant la solution de l'une ou de l'autre des questions suivantes :

1° Donner une méthode permettant d'isoler une toxine microbienne à l'état de pureté complète, de manière à pouvoir déterminer sa formule chimique, etc. ;

2° Indiquer un procédé pratique pour la préparation des antitoxines *in vitro*, soit par le courant électrique, soit par tout autre agent physique ou chimique appliqué à des cultures microbiennes ;

3° Présenter un procédé permettant d'extraire des sérums antitoxiques, des produits de sécrétion ou des humeurs, jouissant des mêmes propriétés, le ou les corps auxquels ils doivent leur activité ;

4° Rechercher si un sérum antistreptococcique, obtenu au moyen d'une variété donnée de streptocoque, est efficace contre toutes les variétés de streptocoques pathogènes pour l'homme, ou s'il n'est actif que contre un certain nombre de ces variétés ;

5° Le sérum antidiphtéritique possède-t-il, en dehors de son pouvoir antitoxique, c'est-à-dire neutralisant la toxine, un pouvoir sur les leucocytes, en vertu duquel il les excite à détruire les bacilles de la diphthérie ? La mesure de l'un de ces pouvoirs donne-t-elle celle de l'autre ?

PRIME : 900 FRANCS, à partager éventuellement en deux.

Idem. N° 223. — Rechercher, à l'aide d'un appareil dont on demande la construction, l'influence des variations de la pression atmosphérique sur la contractilité musculaire. PRIME : 500 FRANCS,

Desideratum. Série N° 224. — On demande des recherches nouvelles tendant à résoudre l'une des deux questions suivantes :

1° Proposer une méthode permettant de conserver, pour les collections, les cultures microbiennes sur milieux solides avec leurs caractères ;

2° On demande un procédé de conservation pour les spécimens végétaux mous à exhiber dans les musées. Les points sur lesquels on appelle surtout l'attention des concurrents sont les suivants : il est à désirer que les objets gardent leur aspect naturel et leur couleur et que le procédé soit peu coûteux. Présenter des spécimens à l'appui.

PRIME : 600 FRANCS, à partager s'il y a lieu

Concours. Série N° 240. — On demande la construction d'un appareil satisfaisant à l'une des questions suivantes :

A) Présenter un appareil permettant de recueillir les eaux des fleuves, de la mer, etc., aux diverses profondeurs, dans le but d'en faire l'analyse bactériologique.

B) Présenter un modèle de table permettant de maintenir les plaques de cultures en gélatine à des températures comprises entre 10 et 20 degrés.

C) Présenter un appareil permettant de maintenir une température constante dans les grandes chambres-étuves de cultures.

D) Présenter un modèle d'appareil à dialyse, qui permette de travailler vite et de mettre les solutions facilement à l'abri de toute altération microbienne.

(La prime sera accordée à l'appareil répondant le mieux à l'une de ces questions.) PRIME : 300 FRANCS.

Le Propriétaire-Gérant : Dʳ G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

CHIMISTE, ancien élève de l'Ecole Polytechnique de Zurich, connaissant parfaitement le français, l'allemand, l'anglais et le russe, demande situation en France ou à l'étranger (industrie, laboratoire, représentation). Excellentes références. Ecrire au bureau du Journal aux lettres A. I. I.

CHIMISTE roumain diplômé, élève du professeur Emile Fischer, très versé dans l'analyse et l'électrochimie, cherche une occupation dans laboratoire ou fabrique de produits chimiques. J. A. 25. Bureaux du journal.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

MARS 1897

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

CONFÉRENCE

SUR LA SITUATION ÉCONOMIQUE

Par M. Jules Roche,

ancien ministre du commerce.

(*Bull. Soc. ind.* de Mulhouse, novembre, décembre 1896).

Les gouvernements, les économistes de tous les pays ont cherché le ressort du progrès économique, industriel et commercial, et attachent, à juste titre, à la découverte de ce secret la plus grande importance. On l'a cherché dans la législation, puis dans des systèmes : protection, libre échange, combinaisons douanières. Ces efforts ont été faits avec des vues préconçues, avec l'idée d'établir *a priori* un système de toute pièce, et de l'appliquer.

L'orateur estime que ce n'est pas là le chemin rationel qu'il faut suivre. Il voudrait que les économistes appliquassent dans ce domaine la méthode, l'impartialité qui servent de base aux recherches scientifiques. Pourquoi ne pas rechercher les lois résultant de l'observation rigoureuse des phénomènes ? Le chimiste, dans ses études, n'y met aucune passion lorsqu'il regarde, note et compulse les faits qui se passent sous ses yeux. Si l'économie politique est une science, l'économiste doit se placer, dans l'étude des lois qu'il recherche, au même point de vue que ce chimiste. Ce qui a empêché, jusqu'ici, l'économie de devenir une science, c'est qu'elle touche, de plus près que toute autre, aux intérêts des hommes, à leurs intérêts immédiats.

M. Roche voudrait examiner, dans ses lignes générales l'évolution du mouvement économique depuis une cinquantaine d'années. Tout d'abord, voyons ce qui s'est passé. Nous examinerons ensuite si nous pouvons y trouver les éléments d'une loi générale.

Le développement des échanges internationaux a été considérable depuis une cinquantaine d'années, grâce aux grandes transformations dues aux applications de la science : chemins de fer, bateaux à vapeur, perfectionnement de l'outillage, etc. ; il en est résulté un bouleversement du monde, une nouvelle planète.

Si l'on considère les dix grands peuples commerciaux, on trouve que le total de leurs exportations était, en 1850, de 8 milliards 291 millions. A la tête se trouve l'Angleterre avec 2.200 millions, puis la France avec 1.068 millions, les Etats-Unis avec 715 millions, en quatrième ligne vient l'Allemagne, ou plutôt l'ensemble des Etats qui constituent maintenant l'Empire allemand, sauf l'Alsace-Lorraine, avec 648 millions (chiffre qu'il a été difficile de rassembler, mais qui est fort près de la vérité). Puis viennent l'Inde, la Russie, etc. ; l'Espagne occupe le neuvième rang, elle exportait alors pour 122 millions, et le Canada le dixième, pour 67 millions.

Dix ans plus tard, en 1860, nous trouvons un total d'exportations de 12 milliards 95 millions, qui se répartissent ainsi :

Angleterre, 3.400 millions, France, 2.277 millions, puis au troisième rang, les Etats de l'Allemagne qui, avec 1.748 millions, ont pris le rang des Etats-Unis ; ceux-ci viennent en quatrième ligne : 1,647 millions ; puis l'Inde, 700 millions, la Russie, 600 millions, etc.

En 1869 — et nous prenons cette année là parce que l'année 1870 ne saurait servir à établir une comparaison — les chiffres sont les suivants : Exportations totales : 17 milliards 915 millions ; Angleterre 4,750, France 3,075, Allemagne 2,897, Etats-Unis 1.433 millions. Puis, en 1880 : Exportations totales : 25 milliards ; Angleterre 5,575, Etats-Unis 4,291, Allemagne, c'est-à-dire tout l'Empire Allemand actuel, 3,619 millions ; la France, tout en voyant son exportation augmentée de près de 400 millions comparativement à 1869, ne vient qu'au quatrième rang avec 3,468 millions.

1885 : 25 milliards 175 millions se répartissant ainsi pour les dix premiers pays :

1. Angleterre	5,374	millions
2. Etats-Unis	3,765	»
3. Allemagne	3,531	»
4. France	3,088	»
5. Russie	2,155	»
6. Inde	2,148	»
7. Pays-Bas	1,933	»
8. Autriche	1,660	»
9. Australie	1,301	»
10 Belgique	1,200	»

Nous voyons la France, toujours au quatrième rang avec une diminution de près de 400 millions, comparativement à 1880 (Krach de 1881, crise de 1882). La Russie vient immédiatement après ; l'Espagne, le Canada ont disparu, de même l'Italie. En 1850, un pays comptait avec les dix premières nations s'il exportait pour 67 millions ; aujourd'hui, le dernier des dix pays accuse pour 1.200 millions d'exportations. L'Italie n'occupe que le onzième rang avec 950 millions, puis l'Espagne avec 698, la Suisse 633, le Canada 421, la République argentine 420 millions.

1890 : 31,262 millions pour les dix premiers pays.

1. Angleterre	6.645	millions
2. Etats-Unis	4,380	»
3. Allemagne	4,108	»
4. France	3.753	»
5. Russie	2,815	»
6. Inde	2,658	»
7. Pays-Bas	1,925	»
8. Autriche	1,905	»
9. Australie	1,634	»
10. Belgique	1,437	»

Enfin, en 1895 : 30 milliards d'exportation pour les dix premiers pays :

1. Angleterre	5,655	millions
2. Allemagne	4,280	»
3. Etat-Unis	4,037	»
4. France	4,374	»
5. Inde	2,956	»
6. Russie	2,764	»
7. Pays-Bas	2,322	» en 1894
8. Autriche	1,834	»
9. Australie	1,584	» en 1894
10. Belgique	1.153	»

Puis viennent l'Italie avec 1.038, le Japon avec 728, la Chine avec 703, l'Espagne avec 661, la Suisse avec 621 millions.

L'orateur a eu l'occasion de visiter un certain nombre d'expositions, cette année même à Nuremberg, Berlin, Genève et surtout Nijni-Novgorod.

Cette dernière exposition lui a permis de constater la puissance grandissante de l'industrie russe, dont le progrès ressort des tableaux précédents. Cette industrie est sans doute appelée à prendre un développement considérable, car c'est un pays presque entièrement neuf encore ; lorsque les richesses agricoles et minières de ce vaste empire seront mises à jour par la science moderne, lorsque les moyens de transport permettront de les exploiter fructueusement, il se produira un mouvement économique aussi grand, toutes proportions gardées, que celui qui a marqué la découverte de l'Amérique.

Les chiffres de 1895 accusent aussi une augmentation pour la Chine et le Japon, dont le commerce intérieur n'entrait guère en ligne de compte autrefois. A ce propos, M. Roche cite un fait qui s'est passé tout récemment au cours de la période précédant l'élection du Président des Etats-Unis. Au début de la campagne électorale, les fermiers de l'ouest ont pris parti pour Bryan. Bryan était non seulement le candidat argentiste, mais aussi celui du parti révolutionnaire, et il était même piquant d'observer que c'est ce candidat, professant des opinions socialistes, qu'avaient choisi les fermiers-propriétaires. Le fait s'explique aisément : le blé avait subi une baisse considérable ; Bryan, laissant soigneusement de côté ses idées communistes, déclara que la valeur du blé serait rétablie avec celle de l'argent. Mais, au printemps de 1896, il arriva que la Chine et le Japon se mirent à acheter du blé aux Etat-Unis, spontanément, sans aucune influence politique, douanière ou autre ; il s'est trouvé que les Japonais et les Chinois voulurent manger du pain de blé à la place du riz habituel. Il s'en est suivi une hausse des blés ; les Américains, avec cette rapidité dans la décision qui les caractérise, se mirent immédiatement à organiser plusieurs compagnies de paquebots transportant le blé en Chine et au Japon et les fermiers, rendus attentifs à ce revirement par le parti opposé, et convaincus qu'il suffit de trouver des débouchés pour vendre sa marchandise, se rallièrent au candidat de l'ordre.

Ce détail qui, peut-être, a changé le cours des événements en appelant Mac-Kinley à la Présidence des Etats-Unis, montre combien sont complexes les phénomènes économiques et quelle circonspection il faut appliquer lorsqu'on veut trouver dans un système établi *a priori* une solution générale répondant à tous les cas qui peuvent se produire.

Si l'on veut serrer de plus près encore le développement du commerce pendant les dernières années, il faut considérer la somme totale des échanges, c'est-à-dire l'ensemble des importations et des exportations.

Les seize premiers pays commerciaux ont eu, en 1885 un échange total de 61 milliards 500 millions, et, en 1895, de 76 milliards 458 millions.

Les quatre grands pays participaient dans la proportion suivante à ces échanges :

	1885 millions	1895 millions		millions
Angleterre.	13,000	14,572	soit une augmentation de	1572
France . .	7,176	7,194	— —	18
Allemagne.	7,159	9,588	— —	2427
Etats-Unis.	6,125	7,697	— —	1572

Ont encore gagné :

L'Inde anglaise	1,100 millions
Les Pays-Bas	1,100 »
Le Japon	1,000 »
La Chine.	700 »
La Russie	800 »
L'Autriche-Hongrie	600 »

L'Espagne et l'Italie ont perdu. Ce sont des pays nouveaux qui apparaissent. La prédominance absolue de l'Angleterre s'affaiblit. Et si l'on ne considère que les exportations seules, et qu'on prenne les premiers vingt-cinq pays commerciaux, on trouve :

Exportations totales des 25 principaux pays	1885 millions	1895 millions		millions
	31,000	37,000	soit une augmentation de	6,000
Angleterre	5,374	5,655	— —	281
France . .	5,765	3.374	soit une diminution de	391
Etats-Unis.	3,531	4,037	soit une augmentation de	306
Allemagne	3,088	4,280	— —	1,192

Ont ensuite gagné :

La Russie	600 millions
L'Inde.	800 »
Les Pays-Bas	400 »
L'Autriche-Hongrie	200 »
Le Japon.	530 »
La Chine	350 »

Ainsi, sur cette augmentation totale de 6 milliards, l'Angleterre n'a pris que 280 millions : donc, l'augmentation susdite de 1.500 millions provenait surtout de ses importations. La France a perdu 391 millions. Le gros bénéfice revient à l'Allemagne qui a gagné 1.192 millions, chiffre énorme, quoi qu'il comprenne pour 250 millions environ de métaux précieux.

Si l'on considère plus particulièrement l'Allemagne, on trouve la situation suivante :

Commerce extérieur de l'Allemagne, en millions de francs :

	Importations	Exportations
1892	5.283,7	3.937,6
1893	5.167,6	4.055,7
1894	5.356,9	3.814,3
1895	5.307,6	4.280,1
1895 (les neuf premiers mois).	3.901,6	3 095,6
1896 (les neuf premiers mois).	4.201,6	3 360,5 (3,170,2 sans les métaux précieux)

Les pays avec lesquels l'Allemagne augmente le plus ses exportations sont :

	1894 millions	1895 millions	Augmentation millions
L'Angleterre. . . .	793	845	52
La Russie	243	276	33
L'Autriche	502	544	42
Les Etats-Unis. . .	339	460	121
La France	235	253	18
La Belgique. . . .	187	199	12
La Suisse	235	274	39

Cette situation a provoqué une vive émotion en Angleterre, d'autant plus que sa puissance de production n'a pas diminué ainsi qu'il résulte des chiffres suivants se rapportant à des branches d'industries essentiellement anglaises.

Exportation de fils de coton :

	Poids en millions de livres anglaisses Moyennes annuelles	Valeurs en milliers de livres sterling Moyennes annuelles
1854 . .	147,13	6,690
1855-59 . .	183,21	8,590
1860-64 . .	123,70	8,500
1865-69 . .	150,90	13,540
1870-74 . .	205,51	15,370
1875-79 . .	232,41	12,650
1880-84 . .	248,88	13,050
1885-89 . .	251,98	11,620
1890-94 . .	235,98	10,310

Ainsi, la période de 1890-94 accuse sur celle de 1865-69 un *accroissement d'exportation* en poids de 84,98 millions de livres anglaises, soit 56,8 0/0 ; et une *diminution d'exportation* en valeur de 3,230,000 livres sterling, soit 23,9 0/0.

Exportation de cotonnades unies :

	Quantité en millions de yards Moyennes annuelles	Valeur en millions de livres sterling Moyennes annuelles
1855-59 . .	1,458	18,17
1860-64 . .	1,338	21,74
1865-69 . .	1,769	31,46
1870-74 . .	2,409	34,22
1875-79 . .	2,621	30,99
1880-84 . .	3,122	34,28
1885-89 . .	3,439	32,43
1890-94 . .	3,410	30,91

Ainsi, la période de 1890-94 accuse, sur celle de 1865-69, une *augmentation d'exportation* en quantité de 1,641 millions de yards, soit 92,8 0/0; et une *diminution d'exportation* en valeur de 550,000 livres sterling (1 yard = 914 millimètres).

Exportation de cotonnades imprimées :

	Quantité en millions de yards Moyennes annuelles	Valeur en millions de livres sterling Moyennes annuelles
1855-59 . .	827	14,340
1860-64 . .	740	15,000
1865-69 . .	874	19,370
1870-74 . .	1,037	20,640
1875-79 . .	1,048	18,890
1880-84 . .	1,371	21,050
1885-89 . .	1,395	18,390
1890-94 . .	1,595	19,660

Ainsi, la période de 1890-94 accuse, sur celle de 1865-69, un *accroissement d'exportation* en poids de 691 millions de yards, soit 79,1 0/0, et un *accroissement d'exportation* en valeur de 290,000 livres sterling, soit 1,5 0/0 seulement.

Ces chiffres montrent combien sont compréhensibles les cris d'alarme de l'Angleterre et expliquent les efforts qu'elle fait pour s'opposer à l'expansion de plus en plus redoutable du marché d'exportation allemand, qui importe en Angleterre même des cotonnades imprimées en quantité de plus en plus grande.

Si l'on cherche à se rendre compte de l'ensemble du mouvement économique des pays commerciaux, il faut se placer à un autre point de vue encore : c'est de considérer, en même temps que la puissance d'exploitation d'un pays, le chiffre de sa population. C'est ce qu'on appelle le *coefficient individuel d'exportation*, qui s'obtient en divisant le chiffre total de l'exportation par celui de la population. A ce point de vue, la classification susdite se modifie complètement. Voici le classement des pays d'après leur coefficient industriel d'exportation en 1895 :

1. Pays-Bas		463 francs
2. Australie.		368 »
3. Suisse		207 »
4. Uruguay		186 »
5. Belgique		183 »
6. Danemarck		141 »
7. Angleterre		149 »
8. Chili		124 »
9. République Argentine		119 »
10. Canada		122 »
11. Suède		95 »
12. Norwège		88 »
	1894	1895
13. France	81	88 francs
14. Allemagne.	76	82
15. Roumanie.		74 francs
16. Etats-Unis.		60 »
17. Autriche-Hongrie		48 »
18. Egypte		46 »
19. Grèce		40 »
20. Mexique		37 »
21. Espagne		35 »
22. Italie		33 »
23. Bolivre.		33 »
24. Portugal		29 »
25. Brésil		22 »
26. Russie		19 »
27. Japon		14 »
28. Pérou		14 »
29. Inde Anglaise		10 »
30. Chine		1 fr.70

Par ce coup d'œil rapide sur la situation économique des peuples commerciaux, M. Roche montre qu'on se trompe, lorsqu'on attribue à la politique, à la législation, une influence déterminante sur le lois qui règlent les échanges internationaux.

Parmi les pays mentionnés plus haut, il en est qui, au point de vue politique, sont fort dissemblables et qui, néanmoins, accusent le même mouvement ascensionnel dans le domaine économique d'autres qui sont à un même état social et législatif et qui sont dissemblables par leur développemen industriel et commercial.

C est que la situation économique dépend, en première ligne, de l'état de *progrès* ou de *décadence* du pays.

Au moyen de combinaisons douanières ou administratives, on arrive bien à modifier, pour un temps, la marche des événements ; mais les choses sont plus fortes que le législateur ; la politique peut tout au plus *troubler* les lois économiques mais elle n'a pas la force de s'y opposer.

Les hommes ont eu trop longtemps la superstition des lois. La persévérance, le travail, la volonté de chacun sont, avec les dons de la nature, les sources principales ou une nation puise les qualités qui la font progressive.

L'INDUSTRIE DE LA CELLULOSE DE BOIS EN SCANDINAVIE

Par M. James Beveridge.

(The Journal of te Society of Chemical Industry).

L'industrie scandinave de la cellulose de bois s'est récemment développée dans de telles proportions qu'il m'a paru intéressant de publier sur ce sujet les informations que j'ai pu recueillir aux lieux mêmes de production.

La Suède et la Norwège sont admirablement constituées au point de vue géographique, pour ce genre d'industrie. L'une et l'autre possèdent d'immenses forêts de pins et sont coupées de cours d'eau dont les chutes naturelles constituent, à elles seules, une source incomparable de richesse. Et de fait, cette présence simultanée de forêts inépuisables, de moyens de transport et de forces motrices naturelles est peut-être unique au monde.

Le pin et le sapin sont à peu près les seules essences qui se développent dans ces régions. Le bouleau et le peuplier ne s'y rencontrent qu'exceptionnellement. Le sapin d'Écosse n'est pas utilisé à la fabrication de la cellulose, et il en est de même des pins de forte taille. Ces arbres sont abattus et débités en planches dans les nombreuses scieries qui abondent dans cette région. Pour la fabrication de la cellulose, on emploie de préférence les pins dont le diamètre n'excède pas 18 à 20 centimètres. Dans le nord de la Suède, on choisit, autant que possible, les arbres poussés dans les vallées à sol fertile, de préférence à ceux qui croissent au sommet des montagnes.

Les arbres destinés à la fabrication de la pulpe sont généralement abattus en hiver, lorsque le bois est dépourvu de sa sève et que le sol est recouvert d'une épaisse couche de neige. On les débarrasse de leur écorce et de leurs branches, et on les amène au moyen de traineaux jusqu'au bord de la rivière, ou même sur la glace qui recouvre les cours d'eau et les lacs. Le travail de l'ébranchage est fait à la main. Au printemps, lorsque la neige et la glace commencent à fondre, tout le bois abattu descend au fil de l'eau jusqu'au barrage qui précède la manufacture de pulpe. On l'amène alors sur la berge où il est emmagasiné en quantité suffisante pour assurer la marche de l'usine pendant l'hiver suivant.

Avant d'être introduit dans les digesteurs, le bois doit subir une préparation mécanique. Les pièces sont débitées en fragments de 30 centimètres de longueur que l'on débarrasse soigneusement de leur écorce au moyen d'une machine spéciale. On les débarrasse également des nœuds et des parties visiblement malsaines, puis on les débite en planchettes minces dans un sens perpendiculaire à la fibre. Ces planchettes sont, à leur tour, cassées en fragments que l'on classe en plusieurs qualités, après les avoir débarrassées de la sciure adhérente. Cette opération s'effectue aujourd'hui au moyen de la machine Bache-Wiig. De 100 parties de bois ainsi traité, 80 vont à la première qualité, 15 à la seconde et 5 à la troisième.

En général, ces différentes qualités de bois sont traitées séparément ; mais certains industriels suppriment purement et simplement cette classification et traitent le tout en une seule opération.

La fabrication de la pulpe de bois s'effectue aujourd'hui par trois procédés différents qui sont :

1° le procédé à la soude.
2° le procédé au sulfate.
3° le procédé au bisulfite.

Chacune de ces méthodes fournit des produits jouissant de qualités spéciales et bien distinctes.

La pulpe à la soude est considérée comme la plus molle des trois ; celle au bisulfite est, au contraire, la plus dure, tandis que celle au sulfate jouit de propriétés intermédiaires entre les deux précédentes.

D'ailleurs, dans chacune de ces méthodes, on peut faire varier les conditions opératoires, et en particulier l'ébullition, de manière à obtenir un produit de qualité à peu près déterminée, en sorte que la classification précédente ne doit être considérée en aucun cas comme absolue.

Méthode à la soude. — Dans ce procédé, le bois préparé est mis en digestion pendant cinq à six heures à la pression de 8 kilos dans une solution de soude caustique à 5 °/₀ d'oxyde Na^2O. L'opération exige en tout dix heures et comprend : le chargement, la digestion, la sortie de vapeur et le déchargement. La solution alcaline est séparée de la pulpe par filtration et récupérée par un des nombreux procédés en usage. Quant à la pulpe, elle est lavée, désagrégée, purifiée et préparée pour l'expédition et la vente.

Méthode au sulfate. — Le nom de « méthode au sulfate » bien que consacré par l'usage, est tout à fait impropre. Le réactif employé dans cette opération n'est pas, comme on pourrait le croire, le sulfate de soude, mais bien un mélange de soude caustique et de sulfure de sodium. Ce sulfure de sodium est obtenu au moyen de sulfate de soude ajouté à la masse noire charbonneuse que l'on calcine pour la récupération de la soude caustique. Il va de soi que, pendant cette calcination, on doit éviter autant que possible l'accès de l'air. La masse ainsi obtenue est caustifiée par les procédés ordinaires avant d'être employée dans les digesteurs.

Cette méthode présente quelques particularités qui méritent d'être signalées :

D'abord, la quantité de sel de soude nécessaire par unité de poids de pulpe, y est beaucoup plus considérable que dans le procédé à la soude caustique, puisque la masse renferme une forte proportion de sulfate de soude non décomposé pendant la calcination.

En second lieu, la présence de sulfure alcalin détermine une usure rapide des évaporateurs à effet multiple, en sorte que, dans bien des cas, on a trouvé plus avantageux de les abandonner en faveur d'un simple four de construction économique.

Enfin, l'odeur des gaz qui se dégagent pendant cette opération suffit à en interdire l'application dans les lieux habités.

La méthode au sulfate est, d'ailleurs, de tous points identique à la précédente, si ce n'est que la digestion s'effectue à une pression un peu plus élevée (9 kilos).

Méthode au bisulfite. — Cette méthode est de beaucoup la plus simple pour la préparation de la pulpe de bois destinée à la fabrication du papier. C'est également la plus économique. D'une part, le bisulfite de soude coûte moins cher que la soude caustique, et, d'autre part, il fournit une plus forte proportion de cellulose pour la même quantité de bois mis en œuvre. On emploie indifféremment les bisulfites de chaux, de soude et de magnésie. Mais la majeure partie de la cellulose de bois est obtenue aujourd'hui au moyen du bisulfite de chaux. On emploie parfois un mélange de bisulfite de chaux et de bisulfite de magnésie ou de soude, les sulfites normaux de soude et de magnésie étant solubles dans l'eau. On admet comme avantageuse la présence de soude ou de magnésie dans la liqueur. Jusqu'à un certain point, il est incontestable que, lorsqu'on effectue la digestion en présence de bisulfite de chaux pur, une partie du sulfite normal en solution doit se précipiter sur le bois pendant la première période de l'opération, et que la pulpe ainsi obtenue n'est pas d'aussi bonne qualité.

En ce qui concerne l'économie du procédé, il est certain que le bisulfite de chaux se place au premier rang. Le bisulfite de soude vient ensuite, pourvu, toutefois, qu'il soit préparé par double décomposition entre le bisulfite de chaux et le sulfate de soude d'après l'équation :



$$CaO, 2SO^2 + Na^2SO^4 = Na^2O, 2SO^2 + CaSO^4$$

Le prix du bisulfite de magnésie est sensiblement le même que celui du bisulfite de soude, sauf, toutefois, dans le cas où le sulfate de chaux obtenu d'après l'équation précédente peut être écoulé à son prix ordinaire, c'est-à-dire environ 62 fr.25 la tonne.

En Scandinavie, la quantité de bisulfite de chaux nécessaire à la production d'une tonne de pulpe sèche peut être obtenue couramment aux prix de 15 fr. 50 environ.

L'acide sulfureux est préparé par combustion du soufre brut. Bien que la pyrite de fer abonde en Norwège et que son exploitation soit même très florissante, on n'en fait pas usage dans la fabrication de la cellulose de bois. Quelques fabricants ont cependant essayé son emploi ; mais, pour des raisons difficiles à comprendre, la pyrite a été entièrement abandonnée. Je dois ajouter que, dans une grande usine de Suède que j'ai récemment reconstruite, je n'ai éprouvé aucune difficulté à faire entrer la pyrite dans la fabrication, et que les résultats obtenus ont été de tous points excellents. Les fours employés étaient des fours à cascade identiques à ceux adoptés aujourd'hui pour la fabrication de l'acide sulfurique.

La combustion du soufre s'effectue dans des caisses en fonte de construction extrêmement simple.

Quant à l'absorption de l'acide sulfureux pour la préparation du bisulfite, elle est conduite d'après une foule de méthodes différentes. Certains fabricants font usage de grandes tours en bois à section carrée ou circulaire, analogues à celles qui furent introduites autrefois par Mitscherlich en Allemagne et par Franke en Suède. Ces tours sont chargées au moyen de calcaire que l'on maintient humide au moyen d'un écoulement d'eau. L'écoulement est réglé de manière à fournir directement une liqueur de concentration voulue en bisulfite de chaux. D'autres fabricants emploient une série de petites tours chargées de calcaire et dans lesquelles on fait circuler méthodiquement le gaz sulfureux. Ce gaz, tel qu'il sort du four de combustion, pénètre d'abord dans la charge la plus saturée, puis traverse successivement les différentes tours pour passer finalement dans celle qui contient le calcaire fraîchement chargé. Ce système de saturation méthodique a été appliqué pour la première fois par M. Flodquist. Quelle que soit d'ailleurs la méthode adoptée, il est nécessaire de faciliter la circulation du gaz sulfureux au moyen d'un aspirateur disposé en queue du dernier appareil.

Un autre système consiste à absorber l'acide sulfureux par un lait de chaux. On se sert alors de trois bacs disposés en cascade, de telle sorte que le contenu du bac intermédiaire puisse s'écouler par son propre poids dans le bac inférieur, tandis que le contenu du bac supérieur passe dans le bac intermédiaire. Le bac supérieur reçoit le lait de chaux fraichement préparé, tandis que le gaz sulfureux est forcé à travers chacun des bacs, en commençant par le bac inférieur. Le gaz sulfureux est d'ailleurs refroidi avant de passer dans les saturateurs, et le liquide est maintenu dans un état constant d'agitation au moyen d'un mécanisme approprié.

Cette méthode a été adoptée par la plupart des fabricants allemands et par un petit nombre d'industriels suédois.

D'après Ekman, le bisulfite de magnésie est préparé en dirigeant l'acide sulfureux dans des tours chargées de magnésie que l'on maintient humide au moyen d'un écoulement d'eau. Quant à la magnésie, elle est obtenue par calcination de la magnésite.

Un autre procédé de préparation du bisulfite de magnésie, dû à Fry, consiste à faire écouler lentement un lait de magnésie dans une tour chargée de matériaux réfractaires, tandis qu'un courant de gaz sulfureux est dirigé de bas en haut, soit par aspiration soit par refoulement.

Le bisulfite de soude préparé comme nous l'avons vu précédemment est séparé du sulfate de chaux par filtration. Le sulfate de chaux lui-même est séché, broyé et employé comme charge dans la fabrication des papiers de belle qualité.

La décomposition du bisulfite de chaux par le sulfate de soude donne des rendements qui atteignent 95 % lorsqu'on fait usage de solutions faibles de bisulfite et que le sulfate de soude n'est pas employé en trop grand excès.

La liqueur bisulfitique est encore préparée dans

certains cas au moyen de dolomite que l'on calcine et que l'on broie ensuite avec de l'eau de manière à obtenir une pâte très fluide. Cette pâte est saturée par l'acide sulfureux, et l'on prolonge l'action du gaz jusqu'à ce que la liqueur ait atteint le degré de concentraction voulue en acide sulfureux.

Toutes ces méthodes de préparation de la liqueur bisulfitique sont d'un usage courant en Scandinavie, et l'on ne peut dire si l'une d'elles présente réellement de sérieux avantages sur toutes les autres. En fait, l'adoption d'un procédé quelconque dépend surtout des conditions locales, de la main d'œuvre, etc.

La composition de la liqueur bisulfitique a une importance considérable sur la qualité de la pulpe. Le rapport de l'acide à la base doit être réglé très exactement pour arriver à des résultats convenables. En général, 34 % de l'acide sulfureux se trouvent combinés à la base et 66 % restent à l'état libre. Quant à la composition même de la solution, elle varie suivant le système d'épuisement employé. Si la chaudière à pulpe est chauffée par injection directe de vapeur, la solution bisulfitique doit être plus concentrée que dans le cas d'un chauffage par serpentin ou double fond. Dans le premier cas, la solution renferme jusqu'à 5 % d'acide sulfureux total dont 34 % sont combinés à la base ; dans le second cas, une concentration de 4 % est suffisante. Quoi, qu'il en soit, la composition de la liqueur dépend surtout de la qualité de pulpe que l'on cherche à produire.

Le mode d'épuisement et les appareils employés à cet effet varient également suivant la nature et la composition de la liqueur employée.

Dans les procédés à la soude et au sulfate, on fait usage de cylindres verticaux fixes de construction extrêmement simple. Ces cylindres sont chauffés à la vapeur directe. Lorsque la pression maximum est atteinte, on la maintient généralement pendant cinq heures, puis on ouvre les valves d'échappement. La vapeur qui se dégage est utilisée au chauffage des appareils d'évaporation.

Les digesteurs à bisulfite sont des appareils beaucoup plus compliqués. Qu'ils soient fixes ou rotatifs, ils se composent essentiellement d'une enveloppe cylindrique en tôle munie intérieurement d'un garnissage capable de résister à l'action corrosive de l'acide sulfureux. On emploie parfois un assemblage de feuilles de plomb ; mais, depuis Mitscherlich, on fait usage de garnissages en brique et ciment dont le prix de revient est beaucoup moins élevé. Dans la plupart des cas, on emploie aujourd'hui un double garnissage de tuiles plates dont les joints sont disposés en chicane. Ces joints sont faits en ciment Portland additionné de silicate de soude.

Tous les ajutages, robinets, valves, etc., sont en bronze de bonne qualité ou en tout autre alliage pouvant remplacer le bronze.

Dans les chaudières rotatives, cylindriques ou sphériques, le mélange de bois et de bisulfite est chauffé à la vapeur directe que l'on injecte par les tourillons au moyen d'une conduite en bronze. Dans les chaudières fixes, le chauffage s'effectue par serpentins en plomb disposés à l'intérieur et dans lesquels la vapeur circule. Ce dernier système permet de contrôler et de régler beaucoup plus soigneusement l'opération. Si le système d'injection directe existe encore dans beaucoup d'usines de Suède et de Norwège, c'est qu'il y a été introduit le premier.

Les dimensions des digesteurs varient considérablement. Pour les plus petits, la charge n'est que de 80 à 90 kilogrammes de pulpe sèche. Actuellement, on construit des appareils contenant 6 à 7 tonnes de pulpe. Dans quelques usines, la cuisson est conduite très lentement et se prolonge pendant 24 à 50 heures, tandis que d'autres usines ont adopté un système de cuisson rapide et à haute pression qui n'exige que 9 à 10 heures.

La cuisson étant terminée, on décharge le digesteur, et la pulpe est séparée de la liqueur par simple égouttage sur des claies. Elle est ensuite lavée à l'eau, purifiée, débarrassée des nœuds et autres matières dures qu'elle pourrait contenir, puis façonnée en un carton épais dans une machine à papier ordinaire. Ce carton est découpé en feuilles que l'on presse en balles.

La solution bisulfitique épuisée est généralement écoulée dans la rivière la plus proche. Cette coutume qui ne saurait être tolérée en Angleterre ou en Allemagne, se pratique couramment en Scandinavie. La solution épuisée renferme cependant quelques produits que l'on aurait avantage à récupérer dans la plupart des cas. L'acide sulfureux et le sulfite de chaux qu'elle contient sont récupérés dans quelques usines par une simple précipitation à la chaux ; mais on ne récupère pas les composés organiques.

Mitscherlich a proposé une méthode de traitement de ces liqueurs en vue d'en extraire une dextrine, et ce procédé est en voie d'être appliqué dans quelques usines d'Autriche et d'Allemagne. Ce produit est vendu à l'état sirupeux et renferme 60 à 70 % d'eau. Comme une tonne de cellulose correspond à la formation de 2 tonnes et demie ou 3 tonnes de cette substance, il est évident que sa valeur tomberait à rien le jour où toutes les fabriques de pulpe se livreraient à sa préparation. En fait, tous les efforts tentés jusqu'ici par les chimistes en vue de traiter ces liqueurs épuisés sont restés sans résultat.

La vapeur qui s'échappe du digesteur est évidemment chargée d'acide sulfureux qu'il est essentiel de récupérer. A cet effet on la dirige dans des serpentins immergés dans l'eau froide et débouchant dans les tours d'absorption chargées de chaux ou de magnésie. Les gaz peuvent être également dirigés dans les bacs à bisulfite lorsque ce système de préparation est en usage.

Si la récupération du soufre (à l'état d'acide sulfureux) est bien conduite, la consommation de soufre n'est que de 10 à 11 % du poids de pulpe sèche produite. Il est bon d'ajouter que ces résultats sont rarement atteints, et qu'en fait la consommation de soufre varie entre 14 et 16 % du poids de pulpe sèche.

D'une façon générale, les usines de Scandinavie fonctionnent actuellement dans d'excellentes conditions. Les forces motrices naturelles abondent dans cette région, et les usines à vapeur sont extrêmement rares.

La force nécessaire à la fabrication de la pulpe de bois n'est pas considérable. Elle excède rarement 3,5 chevaux vapeur par tonne de cellulose et par semaine pour des usines produisant annuellement 5.000 tonnes de cette substance. Elle est bien entendu un peu plus élevée pour les usines dont la production est moindre.

Le combustible employé est généralement le bois, et sa consommation dépend essentiellement des aménagements de l'usine. Lorsque la cuisson et le séchage sont faits à la houille, la consommation de combustible s'élève à 10 kilogrammes par tonne de pulpe sèche. Enfin, dans les usines où les appareils de sciage et de broyage sont mus par la vapeur, la consommation totale de charbon s'élève à 15 ou 16 kilogrammes par tonne de pulpe.

L'avenir de cette industrie ne se présente pas sous un aspect favorable, en raison de la surproduction et de la baisse de prix qui en est la conséquence. Toutefois les nouvelles usines qui sont en construction présentent sur les anciennes d'incontestables avantages, surtout au point de vue de l'emplacement, de la proximité des bois et des chutes d'eau, de la facilité des moyens de transport, etc. Dans quelques districts, le prix de revient de la pulpe de bois semble avoir atteint son minimum définitif.

LA PRODUCTION DE L'ALUMINIUM EN 1896.

La production de l'aluminium aux États-Unis pendant l'année 1896 s'est élevée à 408 tonnes contre 181 tonnes en 1895, soit une augmentation de 44 0/0. Cette production provient d'une seule entreprise industrielle, la *Pittsburg Reduction Company*, dont l'usine du Niagara a été considérablement agrandie et qui peut être considérée comme étant aujourd'hui en pleine marche. Nous n'insisterons pas sur les conditions exceptionnellement avantageuses où se trouve cette entreprise au point de vue du bas prix de la force motrice.

La matière première utilisée à l'usine du Niagara est principalement la bauxite. La *Georgia Bauxite Company* qui fournit cette matière première est d'ailleurs sous le contrôle direct de la *Pittsburg Reduction Company*. Le minerai provient du district de Barnsley, comté de Bartow (Géorgie). Il est envoyé à l'usine de la *Pennsylvania Salt Company* à Natrona (Pensylvanie) où on le transforme en alumine ainsi qu'en fluorure double d'aluminium et de sodium. C'est ce mélange que l'on emploie à l'usine du Niagara pour la production de l'aluminium.

Le métal de la *Pittsburg Reduction Company* est livré en plaques, lames, barres, tiges, fils, tubes, etc. L'ancienne usine de la Société, située à New-Kensington (Pensylvanie) l'utilise également à la fabrication d'articles divers.

La majeure partie de cette production est utilisée à la préparation d'alliages d'aluminium. En particulier, le bronze d'aluminium et l'alliage de nickel et d'aluminium commencent à jouir d'une certaine faveur.

Le procédé Mitis pour la production de fers ou d'aciers malléables au moyen d'addition d'aluminium dans les coulées ne semble pas avoir donné jusqu'ici les résultats qu'on en attendait. Quoiqu'il en soit, les demandes d'aluminium pour cet usage restent à peu près nulles.

Le gouvernement français a fait entreprendre récemment des essais en vue d'adopter l'aluminium dans la fabrication de certains ustensiles de campement ainsi que dans la construction de petits bâtiments de guerre (torpilleurs, chaloupes à vapeur, etc.) ; mais les résultats de cette enquête ne peuvent être encore considérés comme définitifs.

L'aluminium a été également employé dans la construction des bicyclettes ; mais cette application restera forcément très limitée tant que l'aluminium restera aux cours actuels.

Voici le résumé de la production de l'aluminium aux États-Unis pour les six dernières années :

Années.	Livres (de 453 gr.).
1891	168075
1892	295 000
1893	312 000
1894	817 600
1895	900 000
1896	1 300 000

Pendant l'année 1896, le cours moyen de l'aluminium aux États-Unis a été de 4 fr. 40 le kilogramme.

La production des États-Unis représente un tiers de la production du monde entier.

En Europe, les principales entreprises qui produisent l'aluminium sont actuellement : l'*Aluminium Industrie Gesellschaft* dont l'usine est établie à Neuhausen (Suisse) et la *Société Électro-Métallurgique* de Froges (Isère) qui possède des usines à Froges et à La Praz.

En 1895 la production de Neuhausen s'est élevée à 650 tonnes, et celle de Froges à 100 tonnes.

La *British Aluminium Company*, qui emploie comme matière première la bauxite d'Irlande, développe actuellement son exploitation et se placera sous peu parmi les sociétés productrices d'aluminium.

En ce qui concerne les entreprises européennes, nous ne possédons pas encore les chiffres de leur production pour l'année 1895. La production de l'aluminium dans le monde entier s'était élevée en 1895 à 1150 tonnes.

(*Eng. and. Min. Jour.*).

LA PRODUCTION DE L'OR EN 1896

	1895 (kilogrammes)	1896 (kilogrammes)
Amérique du Nord		
Etats-Unis	70,740	85,773
Canada	2,876	4,138
Mexique	8,427	10,516
Etats de l'Amérique Centrale	722	750
Amérique du Sud		
République Argentine	140	140
Bolivie	98	103
Brésil	3,359	3,732
Chili	701	715
Colombie	4,890	4,665
Equateur	118	118
Guyane anglaise	3,265	3,589
Guyane hollandaise	878	850
Guyane française	2,808	2,824
Pérou	113	120
Uruguay	213	213
Vénézuela	1,281	1,281
Europe		
Autriche-Hongrie	2,753	2,753
France	362	362
Allemagne	3,547	3,600
Italie	280	280
Norwège	16	16
Russie	47,825	47,550
Suède	940	940
Turquie	12	12
Grande-Bretagne	205	186
Asie		
Chine	6,998	7,776
Inde	6,786	9,033
Japon	653	778
Corée	311	311
Presqu'île de Malacca	156	156
Afrique		
Transvaal	64,697	64,984
Autres pays	2,232	3,110
Australie	64,395	65,568
Archipel indien	78	139
Total	302,875	327,081

LA PRODUCTION DU SEL EN RUSSIE

C'est pendant l'automne de 1895 que furent découverts les riches gisements de sel de Bardymkul, dans la région de Ferghana (Turkestan). Les ingénieurs envoyés sur les lieux par un groupe de capitalistes belges estimèrent la puissance du gisement à 500 000 tonnes environ.

Ce gisement est situé sur le lac de Bardymkul, dans le voisinage de Chodjent (Turkestan). La masse est désagrégée à la dynamite, le sel est mis en sacs et transporté par chameaux jusqu'à Samarkand, à 360 kilomètres de Chodjent. De Samarkand, il est expédié par le chemin de fer transcaspien aux différentes localités que dessert ce réseau. Ce sel remonte même au-delà de Usun-Ada et jusqu'à Astrakhan où il est principalement utilisé dans la préparation du caviar.

Le sel de Bardymkul est d'excellente qualité et supérieur, comme composition et comme goût, aux meilleurs sels européens.

En 1896, la production s'est élevée à 98 000 tonnes métriques, dont 65 000 tonnes environ pour la seule production de l'Asie Centrale, 29 000 tonnes pour les ports de la Baltique et le reste pour la préparation du caviar et des saumures.

La Compagnie concessionnaire cherche actuellement à importer son produit dans l'Inde. Ce projet semble d'ailleurs d'une exécution facile en raison du bas prix des transports par Samarkand, Usun-Ada, Bakou, Batoum, etc.

(*Jour. Soc. Arts*).

LE COPAL DE ZANZIBAR

Le mot *copal* s'applique à un grand nombre de résines douées de propriétés physiques et chimiques absolument variables. D'après M. A. Stephan, on peut les classer de la façon suivante :

a) Copal de l'Afrique orientale, dérivé probablement du *Trachylobium mossammbicense* et de l'*Hymenea verrucosa*.

b) Copal de l'Afrique occidentale qui provient du *Guibourtia copallifera* ou d'une variété de *Copaifera*.

c) Copal Kauri de la Nouvelle-Zélande. L'origine botanique de cette résine est le *Dammara australis*.

d) Copal de Manille, provenant du *Vateria indica*.

e) Copal de l'Amérique du Sud, provenant de l'*Hymenea coubaril*, de l'*Hymenea Stilbocarpa*, du *Trachylobium martianum* et du *Trachylobium hornemannianum*.

Les trois premières variétés sont des résines fossiles que l'on extrait du sol ; les deux autres sont récoltées sur les arbres qui les produisent.

Parmi les variétés de copals provenant de l'Afrique orientale, les principales sont :

1° Le copal de Mozambique.
2° Le copal de Madagascar.
3° Le copal de Zanzibar.

La pureté et la dureté du copal de Zanzibar le rendent supérieur à tous les autres. M. A. Stephan a cherché à en déterminer la constitution, et les chiffres qui suivent se rapportent exclusivement à cette variété de résine.

De Bagamoyo (Afrique orientale), l'auteur a reçu des échantillons de copal brut (non lavé), de copal pur, et quelques spécimens du bois qui le produit.

Le copal de Zanzibar, finement pulvérisé, fond à 140° C. environ ; il est lentement mais complètement soluble dans l'alcool. Le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial en dissolvent environ 30 0/0, l'éther 30 0/0, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone environ 10 0/0.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'alcool, cette résine se prend en masse et ne se dissout tout d'abord qu'en très petite quantité. Mais, par des épuisements répétés, on peut arriver à la dissoudre complètement

dans ce solvant. Elle est reprécipitée de sa dissolution par l'eau.

La résine purifiée par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau devient beaucoup plus facilement soluble dans les solvants indiqués ci-dessus. Elle se dissout également à l'ébullition dans une lessive très étendue de potasse caustique (0,1 0/0).

Les tentatives faites pour la dédoubler en ses constituants et pour la saponifier sont restées infructueuses. Elle semble constituée par un mélange d'acides résiniques dont le principal, qui forme 80 0/0 de la résine, a reçu le nom d'acide trachylolique. Cet acide a pu être obtenu avec de grandes difficultés sous forme de petites masses sphériques cristallines fondant à 168° C. L'auteur a pu préparer les sels de potasse, de cuivre et de fer correspondant à cet acide.

M. A. Stephan a également isolé un second acide dont la proportion dans la résine ne dépasse pas 4 0/0. Il lui a donné le nom d'acide isotrachylolique. En somme, le copal consisterait en un mélange de ces deux acides, associés à 6 0/0 environ d'α-copal et de β-copal (résines). On y trouverait également un principe amer et une huile essentielle en quantité très faible.

(*Pharmaceutical Journal*).

LES COLORANTS ARTIFICIELS DU VIN

M. Belar indique un moyen très simple permettant de rechercher dans les vins la présence de matières colorantes dérivées du goudron de houille. Le procédé est basé sur la solubilité de ces matières colorantes dans la nitrobenzine. Les colorants bleus et rouges d'origine végétale, de même que la matière colorante du vin, sont insolubles dans ce réactif.

Ce vin suspect est soumis à l'essai suivant :

On place dans un tube 5 centimètres cubes de vin et 5 centimètres cubes de nitrobenzine, puis on agite doucement. Si le vin contient de la fuchsine, la nitrobenzine se colore immédiatement en rouge. S'il ne se produit aucune coloration, on agite fortement et l'on chauffe un peu. Après repos on observe la coloration de la nitrobenzine.

Le bleu de méthylène colore la nitrobenzine en vert.

La safranine, la rosaniline et la purpurine lui communiquent leur teinte propre.

Avec l'éosine on obtient une coloration rouge sans fluorescence. Quant au carmin d'indigo, il est insoluble dans la nitrobenzine et ne saurait par conséquent être retrouvé par cette méthode.

(*Zeits. Anal. Chem.*).

L'INDUSTRIE DE L'ECLAIRAGE EN ALLEMAGNE

La consommation de gaz dans l'Empire allemand s'est élevée en 1895 à 733 millions de mètres cubes, correspondant à l'emploi de 2 750 000 tonnes de houille. Le nombre de becs de gaz était, la même année, de 5 734 762. Les moteurs à gaz étaient au nombre de 15 644, représentant une force motrice totale de 52 000 chevaux-vapeur.

La Compagnie du Gaz à Francfort accuse pour 1895 une production de 5 600 000 mètres cubes contre 4 millions de mètres cubes en 1885.

L'usine municipale de Berlin a fabriqué pendant la même année 103 913 000 mètres cubes de gaz contre 74 337 000 mètres cubes en 1885.

La Compagnie anglaise du gaz à Berlin a fabriqué, en 1895, 32 282 000 mètres cubes contre 30 900 000 en 1885.

Ces chiffres présentent quelque intérêt si l'on se rappelle que les premières installations électriques à Berlin datent précisément de 1885.

L'*Elektrotechnische Zeitschrift* a récemment publié d'intéressantes statistiques relatives à 36 stations centrales d'électricité allemandes. La moitié de ces usines appartiennent aux municipalités et fonctionnent sous leur contrôle.

On a constaté qu'en 1895 les demandes d'installations pour l'éclairage électrique avaient été beaucoup plus nombreuses que l'année précédente, mais qu'en même temps la consommation du gaz suivait également une marche ascendante. En fait, il semble qu'en Allemagne l'éclairage par le gaz soit destiné à se développer et à prospérer dans de bien meilleures conditions que l'éclairage électrique.

Malgré les progrès incessants de l'éclairage par le gaz et, en particulier, de l'éclairage par l'incandescence, la consommation du pétrole en Allemagne s'est accrue d'une façon régulière depuis trente années. De 1866 à 1870 les importations annuelles étaient en moyenne de 70 436 tonnes. De 1871 à 1875 elles ont plus que doublé (154 504 tonnes). De 1876 à 1880 : 235 280 tonnes. De 1881 à 1885 : 389 335 tonnes, et de 1886 à 1890 : 556 887 tonnes. A partir de 1890 les importations ont suivi la marche suivante :

1891	675 528 tonnes.
1892	743 433 —
1893	765 100 —
1894	785 102 —
1895	811 058 —

La consommation par tête d'habitant était de 1,87 kilogramme pour la période 1866-1870, tandis que 20 ans plus tard, c'est-à-dire de 1886 à 1890, elle était de 11,61 kilogrammes, et de 1891 à 1895 elle a atteint 14,82 kilogrammes par année et par habitant.

La production locale est à peu près insignifiante ; toutefois elle est en légère augmentation depuis quelques années.

En 1880, les gisements d'Allemagne ont produit 1 309 tonnes de pétrole. De 1881 à 1885 la production annuelle moyenne a été de 5 665 tonnes ; puis elle est passée à 11 513 tonnes pour la période 1886-1890, et enfin elle a atteint 15 620 tonnes pour la période 1891-1896.

L'Allemagne consomme surtout du pétrole américain et très peu de pétrole russe. Les importations de pétrole américain en 1895 se sont élevées à 749 258 tonnes, contre 55 078 tonnes seulement de pétrole russe.

(*Journ. Soc. Arts*).



UN NOUVEL AGENT DE BLANCHIMENT DE PERCARBONATE DE POTASSE

MM. E. J. Constam et A. von Hansen ont récemment communiqué à la *Society of Dyers and Colourists* le résultat de recherches faites à l'Ecole Polytechnique de Zurich sur un nouveau produit applicable au blanchiment des tissus.

Si l'on soumet à l'électrolyse une solution diluée de carbonate de potasse, on obtient à la cathode de la potasse caustique et de l'hydrogène, tandis qu'à l'anode on recueille du bicarbonate de potasse et de l'oxygène libre.

Mais si la solution soumise à l'électrolyse est très concentrée, et si l'opération est conduite à basse température, les résultats sont tout différents. Au lieu d'obtenir à l'anode de l'oxygène libre et du bicarbonate de potasse, on obtient du percarbonate de potasse $K^2C^2O^6$.

Le nouveau produit peut être préparé de la manière suivante :

Une solution saturée et froide de carbonate de potasse est électrolysée à travers un diaphragme poreux au moyen d'un courant fourni par 3 à 6 accumulateurs (?). Les électrodes sont en platine et la température de l'électrolyte est maintenue à 15° C. Au bout d'un certain temps il se sépare une grande quantité d'un sel coloré en bleu. On filtre rapidement ce sel, on le sèche sur des plaques poreuses sans le laver, puis on le place dans un exsiccateur. Le sel perd peu à peu sa teinte bleu pour devenir presque blanc.

A l'état sec, le sel en question se présente sous forme d'une poudre d'un blanc bleuté, très hygroscopique, et renfermant toujours des quantités plus ou moins grandes de carbonate et de bicarbonate de potasse.

Chauffé, il se décompose complètement en carbonate de potasse, acide carbonique et oxygène d'après l'équation :



$$K^2C^2O^6 = K^2CO^3 + CO^2 + O.$$

Dans l'eau glacée il se dissout sans décomposition appréciable. A la température ordinaire, il se dégage de l'oxygène et le produit se transforme en bicarbonate de potasse.

C'est une substance extrêmement oxydante, susceptible de transformer le sulfate de plomb en sulfate et de décolorer l'indigo.

Le percarbonate de potasse est également applicable au blanchiment du coton, de la laine et de la soie. C'est, du moins, ce qu'affirment les auteurs. Il ne s'agit là, du reste, que de résultats de laboratoire, et il serait prématuré de se prononcer sur la valeur industrielle de ce produit et sur l'économie qu'il réaliserait.



BIBLIOGRAPHIE

Le Pain et la Panification, chimie et technologie de la boulangerie et de la meunerie, par L. Boutroux, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon. 1 volume in-16 de 358 pages avec 57 figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*). Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris. Prix : 5 fr.

Cet ouvrage s'adresse à la fois aux industriels qui s'occupent de la fabrication du pain au point de vue pratique, et aux chimistes qui s'intéressent plutôt aux problèmes scientifiques soulevés par cette fabrication. Aux praticiens, il expose les principes qui leur permettront de se rendre compte des raisons de toutes les opérations usitées, et peut-être leur suggéreront des perfectionnements. Aux savants, il expose les données pratiques des questions et les expériences qui ont été faites en vue d'arriver aux solutions.

Dans une première partie, M. Boutroux étudie la farine : composition du grain de blé, opérations de la mouture et comparaison des divers procédés de broyage, composition de la farine du blé et des autres céréales.

La seconde partie, qui est la partie principale, est consacrée à la transformation de la farine en pain. Après une étude théorique de la fermentation panaire, toutes les opérations pratiques de la panification usuelle sont décrites succinctement, et expliquées scientifiquement. M. Boutroux passe ensuite en revue les divers procédés de panification employés en France ou à l'étranger. Puis il indique la composition chimique du pain et les opérations par lesquelles le chimiste peut en apprécier la qualité ou y déceler les fraudes. Enfin, se plaçant au point de vue de l'hygiène, il étudie la valeur nutritive du pain en général et des diverses sortes de pain.

Tel est le plan de cet ouvrage, où l'auteur, grâce à sa compétence spéciale, fournit au lecteur des connaissances exactes, et lui suggère des idées justes, toujours appuyées sur l'expérience.

Traité pratique de la Fabrication du papier, par C. Hofmann. 2e Édition française, traduite de la 2e Édition allemande, par H. Everling, 67, rue de la Victoire, Paris.

La première édition du *Traité pratique de la Fabrication du Papier* parut en langue anglaise en 1873, à Philadelphie et à Londres, et fut rapidement épuisée.

Ce succès engagea l'auteur, à son retour en Europe, à faire paraître, en 1874-75, en langue allemande, une édition considérablement augmentée, qui fut bientôt suivie d'une traduction française.

Les progrès incessants accomplis depuis par l'industrie de la papeterie, aux points de vue mécanique, chimique et économique, et les transformations importantes qui en furent la suite, nécessitèrent, après l'épuisement de ces deux éditions, un remaniement complet de cet ouvrage, devenu classique dans notre industrie.

L'auteur ne recula pas devant cet important travail, et fait paraître en ce moment une deuxième édition allemande dont il publie tous les trois mois une livraison de 40 pages.

C'est la traduction française de cette deuxième édition que la librairie Baillière offre aujourd'hui aux fabricants, aux ingénieurs-constructeurs et à tous ceux qui s'intéressent à l'industrie de la papeterie.

Depuis la publication des premières livraisons de la deuxième édition allemande, de nouveaux progrès se sont fait jour dans la construction des machines et dans les procédés de fabrication ; pour donner

au public spécial de lecteurs une encyclopédie complète et tenue à jour, il a paru indispensable de citer, dans l'édition française, les appareils et les procédés les plus récents, parus depuis et méritant par leur importance de prendre place dans cet ouvrage.

La deuxième édition du *Traité pratique de la Fabrication du Papier* formera 3 beaux volumes d'environ 500 pages chacun, ornés de nombreuses gravures sur bois et de planches hors texte, presque toutes dessinées à l'échelle, et constituera certainement le travail le plus complet qui aura paru sur la matière.

Cet ouvrage sera toujours consulté avec fruit, non seulement par les fabricants ou ingénieurs, mais aussi par toutes les personnes ayant des rapports avec l'industrie du papier, soit marchands, imprimeurs ou éditeurs. Pour être à même de pouvoir juger de la valeur d'un produit, il est indispensable d'avoir des notions exactes sur sa fabrication.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

CHIMISTE, ancien élève de l'Ecole Polytechnique de Zurich, connaissant parfaitement le français, l'allemand, l'anglais et le russe, demande situation en France ou à l'étranger (industrie, laboratoire, représentation). Excellentes références. Ecrire au bureau du Journal aux lettres A. I. I.

CHIMISTE roumain diplômé, élève du professeur Emile Fischer, très versé dans l'analyse et l'électrochimie, cherche une occupation dans laboratoire ou fabrique de produits chimiques. J. A. 25. Bureaux du journal.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE AVRIL 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LES

GISEMENTS DE NITRATE DE SOUDE

DU CHILI ET LEUR EXPLOITATION

(*Engineering*, octobre et novembre 1896).

Lorsque Valdivia et Magellan, officiers au service du fameux conquistador Pizzare, mirent le pied sur le territoire chilien, leur espoir était d'y rencontrer l'or et l'argent en quantité au moins aussi abondante que dans les territoires du Nord, et en particulier qu'au Pérou. En traversant les déserts de Tarapaca et d'Atacama, ils ne se doutaient pas que le sol qu'ils foulaient recouvrait des richesses autrement considérables, quoique d'une autre nature, que celles qu'ils avaient imaginées.

C'est en 1556 que furent découvertes les riches mines de Huantajaya et de Santa Rosa sur la côte qui s'étend entre le désert de Tamarugal et l'Océan. Les quantités d'argent qu'elles fournirent paraissent fabuleuses, en comparaison de celles que l'on extrait aujourd'hui des mines les plus riches et grâce à des moyens d'exploitation autrement perfectionnés. Il ne faut cependant pas oublier que la valeur de l'argent à cette époque était bien supérieure à celle d'aujourd'hui. Si, d'autre part, on tient compte des exagérations auxquelles durent se livrer les compagnons de Pizzare, on pourra estimer, sans risque de se tromper, que les mines en question étaient de richesse moyenne. En fait, on exploite actuellement quelques mines d'argent dans ce district, et leur rendement semble être rémunérateur malgré la baisse considérable du métal blanc.

Pendant la guerre de 1879 entre le Chili et le Pérou, le département le Tarapaca fut le théâtre de rencontres sanglantes entre les troupes des deux nations. On se rappelle qu'après la bataille de Cerro de San Francisco, la cause péruvienne était déjà considérée comme perdue par suite de la défection subite des troupes boliviennes. A la fin de la campagne, Tarapaca fut occupé par les Chiliens, et le Pérou perdit ainsi une de ses plus grandes sources de richesses.

Les gisements de nitrate de soude, ou *salitre*, comme on l'appelle dans le désert de Tarapaca, étaient connus des Indiens à l'époque de l'occupation espagnole. A cette époque, il existait une loi interdisant l'extraction du sel ; mais les Indiens se livraient à cette exploitation en secret, et livraient clandestinement leurs produits aux habitants de l'intérieur, et en particulier aux Boliviens.

L'Europe ne commença de s'intéresser à cette question industrielle qu'après la découverte des grands gisements par le naturaliste Mariano de Rivero, en 1821. Dès lors, l'exploitation se développa rapidement et s'étendit bientôt au-delà des déserts d'Atacama et d'Antofagasta. Pendant les huit ou dix premières années, la vente des nitrates ne donna lieu qu'à un commerce local d'assez faible importance. Mais bientôt les chimistes européens recherchèrent dans le nitrate de soude un moyen de restituer au sol l'azote nécessaire à la culture, et dès 1830 les exportations commencèrent. Elles se sont développées d'une façon considérable, comme on peut s'en rendre compte par le tableau suivant :

Exportation du nitrate de soude du Chili (1830-1894).

Années	Tonnes
1830	847
1840	10.301
1850	23.142
1860	62 072
1870	133.236
1880	113 067
1890	1.049.066
1891	775.346
1892	711.802
1893	832.405
1894	983.508

Ces exportations, si considérables qu'elles puissent paraître, ne représentent cependant qu'une infime partie de ce que renferme le sous-sol des déserts d'Atacama et de Tarapaca. On estime actuellement la puissance de ces gisements à 200 millions de tonnes. En admettant une exportation moyenne de 1 million de tonnes par an, on voit que l'exploitation du nitrate au Chili n'est pas près de prendre fin.

Pendant la guerre de 1879-1880 les exportations diminuèrent considérablement. Mais, dès que les Chiliens se furent emparés des gisements, l'exploitation fut reprise avec une telle activité que la production excéda bientôt la consommation. Le marché fut rapidement encombré, et des baisses de prix successives en furent le résultat.

En juin 1884, les représentants des principales *oficinas* ou fabriques de nitrate fondèrent à Iquique un syndicat en vue de régler leur production sur les demandes d'Europe. Cette association exerça pendant quelque temps un véritable despotisme sur les exploitants non syndiqués qui eurent à choisir entre le contrôle rigoureux de leurs opérations commerciales ou la ruine, car le gouvernement chilien avait lui-même adhéré au syndicat qui trouvait de chauds défenseurs parmi les membres du Congrès.

Cependant, en 1887, le syndicat fut dissous par consentement mutuel de ses membres, et presque toutes les exploitations passèrent aux mains de propriétaires anglais qui sont, à l'heure actuelle, les seuls maîtres de la situation.

Il fallut songer tout d'abord à réorganiser l'exploitation et à relever les prix en réglant l'exploitation par une mesure analogue à celle de 1884. Aux termes de l'entente survenue en janvier 1896 entre les principaux exploitants, la production du nitrate de soude pour l'année finissant en mars 1897 ne doit pas excéder 900 000 tonnes.

Le territoire des nitrates, ou *calichero*, est une plaine de sable absolument uniforme que ne relève aucun signe de végétation. Le sable, dont l'épaisseur varie de quelques centimètres à plusieurs mètres, est semé çà et là d'énormes blocs de rochers qui semblent être descendus des Andes à l'époque de leur formation primitive. Quant au désert de Tamarugal, où se trouvent les gisements de Tarapaca, c'est une large vallée dominée à l'ouest par les collines qui bordent la mer, et à l'est par la haute chaîne des

Andes. La masse de sable qui la recouvre affecte parfois des formes extrêmement bizarres, suivant qu'elle a été balayée par le vent dans une direction ou dans une autre. Le phénomène est surtout curieux à la suite des tourmentes qui se reproduisent à intervalles réguliers, et qui rivalisent avec les tempêtes de sable du Sahara. Cette contrée, en définitive, est de celles qui ne tentent pas le touriste, et ses richesses minières ne sauraient lui attirer que des admirateurs intéressés. Pour le simple observateur, c'est une terre de désolation.

Comme nous l'avons vu, le nitrate de soude brut, ou *caliche*, ne se rencontre jamais à la surface du sol. Au-dessous de la couche de sable s'étend une croûte dure de sulfate de chaux dont l'épaisseur varie de 10 à 25 centimètres. Cette croûte, que les indigènes appellent *chuca*, est rejetée. Au dessous de la *chuca* s'étend une couche épaisse de terre et de silex appelée *costra*, d'une pénétration assez difficile à cause de sa grande dureté. L'épaisseur de cette couche atteint 3 mètres et parfois même 3 m. 50. Elle recouvre directement le nitrate de soude auquel elle se trouve d'ailleurs mélangée tout d'abord, en sorte que les portions supérieures du gisement sont à peu près inutilisables. Le *caliche* lui-même, c'est-à-dire le nitrate de soude exploitable, s'étend sur une épaisseur de 0 m. 30 à 3 m. 60 suivant les districts. A ce point de vue, les gisements du Nord (Tarapaca) sont les plus puissants.

Le *caliche* repose invariablement sur un lit d'argile très fine et compacte appelée *coba*, au-dessous duquel se trouve la roche.

L'extraction est toujours faite à coups de mines. La manière d'opérer que nous allons décrire pourra paraître bizarre : elle donne cependant d'excellents résultats.

On commence par creuser verticalement un orifice à travers toute l'épaisseur du *caliche*. Dans ce puits on descend un enfant qui attaque le gisement au niveau du *caliche*, de manière à aménager dans cette région une chambre circulaire où l'on place la charge de poudre. Cette charge atteint parfois 500 kilogrammes. Il reste à replacer les déblais dans le puits et à les damer fortement afin qu'ils offrent une résistance suffisante. Après l'explosion, le *caliche* se trouve en général éventré sur une surface considérable, et les hommes peuvent alors en détacher sans difficulté les portions utilisables.

L'habitude de ces opérations est tellement grande qu'un bon contremaître arrive facilement à régler la charge de poudre et son emplacement, de manière à détacher complètement le *caliche* de l'argile et du silex sous-jacents sans augmenter inutilement le poids de déblais inutilisables. La poudre employée est généralement fabriquée dans les *oficinas ;* mais dans quelques exploitations on fait aujourd'hui usage de dynamite.

Avant de passer à la description des procédés de traitement du *caliche*, nous devons dire quelques mots de l'origine des gisements de nitrate du Chili et des diverses opinions qui se sont fait jour à ce sujet.

Suivant les uns, le nitrate de soude naturel serait le résultat d'une nitrification ordinaire, telle qu'elle s'accomplit en grand dans certaines localités où les conditions nécessaires se trouvent réunies.

D'autres admettent que ce même nitrate est d'origine sous-marine, et que sa formation remonterait à l'époque tertiaire. Ici, nous nous trouvons en présence d'une contradiction, puisque le nitrate chilien ne renferme pas trace de brome.

Une autre école de géologistes admet que le nitrate de soude résulte de la décomposition et de la nitrification de minéraux dans les montagnes qui avoisinent les gisements. La dissolution de ces minéraux aurait filtré jusqu'aux niveaux inférieurs où elle se serait solidifiée par évaporation. Elle n'aurait pu gagner la mer grâce à la présence des collines qui la bordent en cet endroit.

Les faits avancés par cette hypothèse sont en contradiction absolue avec les conditions orographiques de la région, et surtout avec l'orientation même des gisements chiliens.

Les savants qui se sont occupés du phénomène de la nitrification s'accordent à reconnaître que les conditions essentielles de la production de l'acide nitrique peuvent être ramenées aux suivantes :

1° La présence dans le sol d'une substance azotée destinée à fournir l'azote nécessaire à la formation de l'acide nitrique.

De toutes les substances azotées, celles qui renferment de l'ammoniaque fournissent le maximum d'acide nitrique dans un temps donné, toutes les autres conditions nécessaires étant réalisées. La quantité d'acide nitrique formée augmente avec la proportion de matière organique.

La nature de cette matière, et son état de décomposition plus ou moins avancée, influencent également la rapidité de la nitrification et la quantité de nitrates formés ; mais les différentes parties du sol ne contiennent évidemment pas des substances organiques identiques, et, pour cette raison, ne sont pas attaquées avec la même énergie par les micro-organismes de ce sol. La *sélection* entre donc en jeu.

2° La présence d'oxygène montre que la nitrification est une véritable combustion de l'azote combiné. La proportion d'oxygène dans l'atmosphère qui enveloppe la substance soumise à la nitrification exerce une influence très nette sur ce phénomène. Toutes les autres conditions restant les mêmes, la quantité d'acide nitrique formée dans un temps donné varie de 1 à 6 lorsque la proportion d'oxygène dans l'atmosphère varie de 1,5 à 21 °/₀. Dans une atmosphère rigoureusement exempte d'oxygène, la nitrification ne se produit pas, mais les nitrates déjà formés ne s'y décomposent pas. Au contraire, si l'air qui enveloppe un sol est remplacé par de l'azote pur, la nitrification ne s'opère plus, mais les nitrates déjà formés se décomposent.

D'après les recherches de Maquenne, Gazon, Dupetit et Dehérain, les micro-organismes qui provoquent la réduction des nitrates sont de plusieurs

sortes. Les uns les décomposent en nitrites, les autres en oxydes d'azote, azote libre et ammoniaque.

Ainsi, dans les districts à sol imperméable, dans les sols mal aérés et dépourvus d'eau, la nitrification est impossible.

3° La nitrification est impossible dans un milieu acide. Il est indispensable d'y produire ou d'y admettre un alcali en proportion suffisante pour neutraliser l'acide nitrique au fur et à mesure de sa formation. Un excès d'alcali est d'ailleurs nuisible. Ainsi, une forte addition de chaux à un sol peu acide suspend la nitrification jusqu'à ce que cette chaux ait été carbonatée. La véritable condition est donc une faible alcalinité.

De récentes expériences ont cependant démontré que la nitrification pouvait se développer avec une très grande activité dans des terrains de tourbe dont la réaction est nettement acide.

4° Un certain degré d'humidité.

L'intensité de la nitrification augmente avec le degré d'humidité. On sait aujourd'hui que le phénomène de la nitrification est l'œuvre de certains micro-organismes dont le développement exige la présence d'humidité. Dans les sols absolument secs, la nitrification est donc impossible.

5° Une certaine température.

La nitrification est sensiblement nulle dès que la température tombe au-dessous de 5° C où s'élève au-dessus de 55° C. Son maximum d'intensité est atteint à 37° C. Les pluies modérées d'été contribuent d'une façon effective à la nitrification en rafraîchissant le sol.

Dans les districts où l'on rencontre les gisements de nitrate de soude, on observe quelques légères ondées ; mais elles sont toujours espacées de plusieurs années.

Il résulte des recherches de Müntz, Winogradsky et Schlœsing, que le phénomène de la nitrification exige le concours de plusieurs microbes. Ces savants ont observé qu'un sol susceptible de transformer la matière azotée en nitrates perd cette propriété lorsqu'on le chauffe à 110° C. Il y a là une sorte de stérilisation qui prévient toute nitrification ultérieure. Ils ont également remarqué que ce même sol recouvre sa faculté de nitrification si on le mélange à un autre sol non chauffé.

Enfin, ils ont reconnu que le ferment nitrificateur est un être organisé en le soumettant à l'action de la vapeur de chloroforme. Ce traitement suffit, en effet, à amoindrir ou même à supprimer ses facultés. Le sol qui transforme facilement l'ammoniaque en acide nitrique perd cette propriété lorsqu'il est localisé dans une atmosphère de chloroforme, et il recouvre cette propriété lorsque la vapeur de chloroforme est remplacée par de l'air atmosphérique.

En plaçant une petite quantité de terre dans de l'eau ou dans une solution alcaline faible, et en ajoutant des substances minérales, de l'ammoniaque, ou des matières organiques azotées, on a pu déterminer une production très active de nitrates, en même temps qu'on observait le développement d'un organisme spécial. Finalement, on a pu réaliser des cultures dans lesquelles il n'a été possible de déceler que la présence d'une seule espèce d'organisme, se présentant sous forme de corpuscules ovoïdes.

L'introduction de cette culture, dans des milieux appropriés, a déterminé immédiatement la nitrification. C'est à cet organisme spécial que l'on a donné le nom de « ferment nitrique ».

D'autres recherches ont montré que la production de l'acide nitreux, que Schlœsing et Müntz avaient toujours observée dans leurs expériences, et qu'ils considéraient comme accidentelle, n'est, en réalité, qu'un phénomène très normal dû à l'action d'autres ferments auxquels on a donné le nom de « nitroses ».

Les nitrites ainsi formés sont transformés à leur tour immédiatement en nitrates par d'autres microbes qui, seuls, jouissent de cette faculté, car il leur est impossible d'oxyder l'ammoniaque.

D'après les autorités que nous avons déjà citées, c'est à ce dernier ferment que s'appliquerait, en réalité, le nom de « ferment nitrique ».

En résumé, la transformation de la matière organique azotée du sol en acide nitrique nécessite l'intervention de quatre micro-organismes différents :

1° Un ferment ammoniacal qui transforme la matière azotée en ammoniaque.

2° Un ferment qui transforme la matière ammoniacale en nitrates.

3° Un ferment azoté qui détruit l'acide nitrique et le transforme en acide nitreux.

4° Un ferment nitrique qui oxyde les nitrites et les transforme en nitrates.

Tous ces microbes se rencontrent simultanément. Ils ont été isolés et étudiés. On les trouve très disséminés dans la nature, non seulement dans les sols arables, mais encore dans les déserts et dans les hautes montagnes. Toutefois, d'après Warrington, on ne les rencontre que dans les couches superficielles, et leur nombre diminue à mesure qu'on avance en profondeur.

Telles sont les conditions qui semblent être ou avoir été réalisées dans les régions où l'on rencontre le nitrate de soude. Car il est certain, en particulier, que les conditions climatériques de la région des nitrates au Chili se sont modifiées profondément, et l'on peut encore aujourd'hui s'en rendre compte par les vestiges d'une végétation qui a dû être très florissante.

En fait, la situation des gisements et d'autres circonstances encore, qui n'échapperont pas à ceux qui ont exploré cette région, nous permettent d'affirmer que toutes les conditions nécessaires à la nitrification s'y trouvaient réunies.

Tout ce qui précède, comme on le voit, est en désaccord avec l'opinion de ceux qui pensent que la nitrification s'accomplit d'une façon continue, et que le nitrate qui prend naissance chaque jour compense, jusqu'à un certain point, celui qu'on extrait régulièrement du sous-sol chilien. En fait, les conditions ne sont plus les mêmes qu'autrefois. Il est pos-

sible que la nitrification s'effectue encore en certains points ; mais son développement est extrêmement limité et ne saurait en aucun cas faire croire à la formation future de gisements analogues à ceux que l'on exploite aujourd'hui. Enfin, ajoutons que beaucoup d'explorateurs ont pris pour une formation de nitrate de soude ce qui n'était, en réalité, que des efflorescences salines dues à des causes absolument différentes.

Les anciennes théories relatives à la formation du nitrate de soude ne sont donc pas en harmonie avec les faits, car, si elles étaient exactes, la nitrification se poursuivrait encore à l'heure actuelle. La nouvelle théorie est, au contraire, en parfait accord avec l'hypothèse de C. Nœllner sur la formation du nitrate de soude, hypothèse qui est seule admise aujourd'hui et que nous allons résumer.

Nœllner admet que le nitrate de soude provient de plantes marines. L'agitation du sol sous l'action de la mer a dû primitivement créer en cette région des lagunes d'eau salée où les plantes marines se sont développées librement. Aussitôt après la période d'évaporation, ces substances azotées se sont décomposées en donnant naissance à de l'acide nitrique. Cet acide, en contact avec les roches calcaires, les a attaquées pour former du nitrate de chaux qui, en présence du sulfate de soude, s'est décomposé à son tour en sulfate de chaux avec formation correspondante de nitrate de soude.

Ce mode d'explication concorde encore avec la théorie d'après laquelle des dépôts considérables de guanos ammoniacaux auraient subi la nitrification avec mise en liberté d'acide nitrique qui, au contact de la chaux, aurait subi les mêmes transformations que nous avons énumérées plus haut.

Le fait que l'iode se rencontre dans le nitrate du Chili semble corroborer l'opinion de Nœllner, puisque l'iode se retrouve dans toutes les plantes marines alors qu'on n'en rencontre pas trace dans les districts montagneux.

Par contre, l'absence de bromures dans ces mêmes nitrates est encore assez mal expliquée. On suppose que le brome aurait été mis en liberté par une double décomposition. Quant à l'absence de coquillages et autres fossiles, elle s'explique par l'action de l'acide nitrique qui les a dissous pour donner du nitrate de chaux, lequel s'est lui-même transformé en nitrate de soude au contact du sulfate de soude.

Il nous reste à décrire le traitement du *caliche*, c'est-à-dire du nitrate de soude brut extrait de la mine. Ce traitement, comme nous le verrons, est d'une extrême simplicité, et fournit, presque du premier coup, un produit suffisamment pur pour les usages auxquels on le destine. Il ne s'agit pas là, en effet, d'une véritable fabrication, mais bien d'un simple enrichissement dont le seul but est de réduire les frais de transport. A ce point de vue, il n'est pas sans intérêt de rappeler qu'un des grands avantages du nitrate de soude est précisément de cristalliser anhydre, en sorte que le poids de matière inerte transporté est sensiblement nul.

(*A suivre*).

SUR LA COMPOSITION DES TEINTURES DE BELLADONE

En classant par tamisage la poudre de racines de belladone, il est rare que les différentes portions obtenues jouissent des mêmes propriétés. Il se peut, en effet, que le principe actif réside dans la partie corticale (comme dans le cas de l'ipécacuanha), et si, en même temps, le cœur est d'un aspect ligneux et dur, il est probable que la poudre fine sera beaucoup plus riche en principe actif.

Pour l'épuisement des racines de belladone, il faut que la substance soit amenée à un certain degré de finesse, et comme ce résultat ne peut être atteint que par tamisage, il est intéressant de savoir si les différentes portions sont également riches en principe actif.

La racine de belladone, dont je me suis servi dans mes expériences, a été broyée grossièrement et classée en trois sortes que nous appellerons : poudre fine, poudre moyenne et poudre grossière. La partie fine représentait 38 % du total, la poudre moyenne 22 % et la poudre grossière 40 %.

Ces trois portions ont été étudiées séparément, au point de vue de leur humidité, de leur extrait alcoolique, de leur teneur en alcaloïdes, etc.

Humidité. — Le dosage de l'humidité a été effectué en séchant 1 gramme de poudre à 100° C. jusqu'à poids constant.

Extrait alcoolique. — 100 grammes de poudre ont été agités avec 400 centimètres cubes d'alcool méthylique à intervalles réguliers pendant quatre jours ; puis la teinture a été filtrée rapidement, et l'extrait alcoolique a été dosé en évaporant 50 centimètres cubes de la liqueur claire et en séchant le résidu à 100° C. jusqu'à poids constant.

Alcaloïde. — L'extrait alcoolique précédent, provenant de 50 centimètres cubes de la liqueur claire, a été repris par 10 centimètres cubes d'eau acidulée ; l'alcaloïde a été séparé d'après la méthode de Dunstan et Ransom et pesé, puis redissous dans 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (1 partie d'acide pour 20 parties d'eau) et titré à la soude centinormale.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Poudre fine	Poudre moyenne	Poudre grossière
Humidité.	7,8	7,7	7,9
Extrait alcoolique	6,04	7,23	7,55
Alcaloïde (gravimétriquement) %.	0,1[illegible]76	0,2600	0,2616
Alcaloïde (volumétriquement %.	0,1984	0,2592	0,2632
Densité de la teinture	0,8273	0 6282	0,8286
Couleur de la teinture	foncée	pâle	très pâle

En résumé, il semble donc que la poudre fine donne une teinture alcoolique plus foncée, mais moins riche en alcaloïde, et que si l'on élimine cette poudre fine (soit environ 40 % du total), la richesse en alcaloïde de la partie restante est accrue d'environ 30 %. (*Pharmaceutical Journal*).

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances.	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. Francs.
Brome	38.800	44.424	174 600
Bromures	13.100	12.452	62 225
Iode brut ou raffiné	7.000	9.596	217 000
Iodures et iodoforme	—	513	—
Phosphore blanc	100	1.355	550
Acides acétique	664.400	520 020	265.760
Acides arsénieux	535 500	627.100	192.780
Acides borique	513.100	397.977	277.074
Acides chlorhydrique	2.468.200	2.777.760	98.728
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.364.000	1.609.498	750 200
Acides citrique cristallisé	200	475	610
Acides gallique cristallisé	2.700	2 980	9.990
Acides nitrique	1.084.400	702.745	227.724
Acides oléique	1.298.000	830.983	493 240
Acides oxalique	599.900	685.398	479.920
Acides stéarique	272 400	36.159	212.472
Acides sulfurique	3.994.600	3.461.104	159.784
Acides tannique	220.300	155.433	220.300
Acides tartrique	21 700	5.308	54.684
Extrait de châtaignier, etc.	2.461.400	2.297.269	418.438
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	81.300	68.932	219.510
Oxydes de cobalt pur	4.800	5 019	115.200
Oxydes de cuivre	21.600	23 695	21.600
Oxydes d'étain	108.200	69.065	297.550
Oxydes de fer	895.800	855.516	125.412
Oxydes de plomb	1.984.000	1.931.157	595 200
Oxydes d'urane	3.500	2.203	107.100
Oxydes de zinc	881.600	802.407	458.432
Bioxyde de barium	305.800	361 257	305.800
Ammoniaque (alcali volatil)	151.100	108.441	28 700
Potasse et Carbonate de potasse	1.526.500	796.107	686 925
Cendres végétales vives ou lessivées	26 700	61.711	801
Salin de betteraves	3.172.100	2.623.971	475.815
Soude caustique	1.103 900	1.021.139	255 047
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	4.600	10.944	276
Soude raffinée Sel de soude	153.800	150.291	13 842
Soude raffinée Cristaux de soude	35.100	182.990	1.509
Natron	29.300	3.609	879
Bicarbonate de soude	1.158.500	1.046.968	243 285
Sels de soude non dénommés	479.800	273.396	43.182
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	160 200	173.349	240.300
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	2.700	1.934	6 250
Sels ammoniacaux bruts	14 664.100	9 323.911	3.372.743
Sels ammoniacaux raffinés	591.600	669.107	591.600
Sels d'étain	7.500	3 792	8.925
Acétate de plomb	71.100	56.000	34 839
Alcool méthylique	252.100	136 665	194.117
Alumine anhydre	256.900	204.027	128.450
Alun d'amoniaque ou de potasse	40.600	109.165	5.278
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	57.200	63.166	20 020
Borax mi-raffiné ou raffiné	254.900	442.529	114.705
Borate de chaux	815.400	1.837.032	163.080
Carbonates de magnésie	96.400	86.244	57.840
Carbonates de plomb	892.500	1.077.912	294 525
Chlorures de chaux	2.032.600	1.047.207	365.868
Chlorures de potassium	11.499.000	8.524.950	1.954.830
[Chromates de plomb	43.500	28.921	43.500
Chromates de potasse et de soude	2.826.200	2 875.260	1.893 554
Éther acétique et sulfurique	4 100	1.859	4 100
Chloroforme	2.300	3.924	2 300
Collodion	9.600	2.324	9.600
Glycérine	511.200	271.525	434.520

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations.	1896 kilog.	1895. kilog.	1896. Francs.
Brome	—	63	—
Bromures	3.000	4.007	9.960
Iode brut ou raffiné	500	454	12.400
Iodures et iodoforme	8.300	18.334	212.480
Phosphore blanc	236.900	211.442	952 338
Phosphore rouge	18 400	36.959	140 760
Acides acétique	223.100	211.279	104 857
Acides arsénieux	6 600	9 537	2.376
Acides borique	92 500	72.610	61.975
Acides chlorhydrique	1.258.300	1.512.957	62 915
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	50.200	64.604	27.610
Acides citrique cristallisé	73.600	74 026	214.912
Acides gallique cristallisé	9 500	15.305	33.250
Acides nitrique	493.300	650 533	103.593
Acides oléique	4.123 800	3 450.807	1.567.044
Acides oxalique	9.700	22.097	1.372
Acides stéarique	1.305.000	953.213	1.017.900
Acides sulfurique	2.943.900	3 139.143	147.195
Acides tannique ou tannin	27 400	35.492	53.704
Acides tartrique	552.030	644.863	1.441.504
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	23.064.700	23 885.501	3.920.999
Oxydes de colbat safre, smalt et azur	900	61	2.430
Oxydes de colbat pur	4.000	16.208	86.400
Oxydes de cuivre	15 800	35.682	17.064
Oxydes de fer	169 500	167.006	23.730
Oxydes de plomb	1.179.700	1.031.514	353.910
Oxydes de zinc	979 700	1.455.063	509 444
Bioxyde de barium	31.800	22 640	29.892
Ammoniaque (alcali volatil)	139.700	172.482	26.543
Magnésie calcinée	56 200	45.780	78.680
Potasse et Carbonate de potasse Angleterre	5 515.900	4 857.416	
Potasse et Carbonate de potasse Belgique	9.833 200	10.246.114	
Potasse et Carbonate de potasse Autres pays	736.100	564 132	
Totaux	16 085 200	15.667.662	5.790 672
Cendres végétales vives ou lessivées	46.700	46.280	1.401
Salin de betterave	9.000	906.525	1.080
Soude caustique	4 725.400	2.991.019	1.181 350
Soude naturel ou artificielle (carbonate de soude) brute	1.299.700	1.057.732	77.982
Soude raffinée Sel de soude	26.220 500	30.944.110	2.359.845
Soude raffinée Cristaux de soude	4.791.800	2.590.125	287.508
Natron	44.800	15.494	1.792
Bicarbonate de soude	81 300	208.123	17.073
Sels de soude non dénommés	5.541.000	3.425.342	498.690
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	1 016.936	1.141.496	1.525.404
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	313.613	324 785	784.033
Sels ammoniacaux bruts	5.419.700	5 201.489	1.354.925
Sels ammoniacaux raffinés	30.900	422.026	30.900
Sels de cobalt	18.800	—	423.000
Sels d'argent	5.400	14.557	340.200
Sels d'étain	91.000	72 880	111.930
Acétates de cuivre brut	274.300	266.968	246 870
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	139.500	102.364	163 215
Acétates de cuivre cristallisé	117.300	123.197	200.583
Acétates de fer (Voir Pyrolignites)			
Acétates de plomb	270 000	327.590	132 300
Acétates de soude	1.093 300	1.204.329	295.191
Acool méthylique	93.700	11.608	65 590
Alumine anhydre	200	20	84
Alun d'ammoniaque ou de potasse	164.200	207.369	22.[illegible]

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1896. kilog.	1896. kilog.	1895. francs.
Nitrates de potasse	2.614.300	775.672	1.176.435
Nitrates de soude, Chili	212.343.900	193 227 259	
Nitrates de soude, Autres pays	2.547.800	2.778.703	
Totaux	214 891.600	106 605.962	47.276.152
Oxalate de potasse	71.300	75 721	71.300
Silicate de soude ou de potasse	204 100	160.809	20.410
Sulfates d'alumine	1.510 000	1.252.659	135.900
de cuivre	33.803.000	24 404.694	11.831.050
de fer	3.086.100	3.881.960	154.305
de magnésie calciné	997.000	973.807	89.730
de potasse	2.409.300	871.932	570.046
de soude	158.700	166.634	6 348
Sulfate et autres sels de quinine	100	2.021	4.200
Sulfite et bisulfites de soude	39.800	65.095	4.776
Hyposulfite de soude	44.400	32.835	11.988
Sulfure de mercure en pierres	—	13	—
Sulfure de mercure pulvérisé	24.900	23.734	149 400
Tartrates de potasse, Lie de vin	6 767,300	5 858,242	1.488.806
Tartre brut	1.331.300	1 275.010	1.677.438
Cristaux de tartre	180 600	137.954	267.288
Crème de tartre	96.500	835	165.015
Prussiate de potasse	87 900	92.879	167.015
Superphosphates de chaux	123 602.200	123.444.487	7.416.132
Engrais chimiques	61.734.100	27.314.118	6.173.410
Produits dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	28.535.700	27.819.159	2.853.570
Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.434.500	1.322.970	2 869.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	63.000	86.810	378.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Kil.	44.500	42.886	1.218.855
à base d'alcool, Fr.	705 800	120 281	705.800
autres, Id.	800	166	22.168
autres, Fr.	4.293.300	4.437.199	4.293.300

IMPORTATIONS DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Cochenille	323.479	407.465	1.132,177
Kermès animal	1.300	1.397	2.600
Indigo, Indes anglaises	1.137.940	860.392	
Indigo, Autres pays	453 182	434.750	
Totaux	1.591.122	1.295.140	17.502.342
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	6	3	12
Cachou en masse	6.201.073	3.766.615	3.472.601
Rocou préparé	214 288	175.618	156 344
Orseille préparée, humide en pâte	14.276	13.179	8.566
sèche (Cudbéard ou extraits)	469	469	788
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	10 014	529	14.420
Autres	130.905	97.353	170.177
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	34	6	85
Alizarine artificielle	228.182	248.644	684.546
Autres	935.437	889.114	6.548.059
Outremer	176.526	201.175	211.831
Bleu de Prusse	47.277	42.159	141.831

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax brut	304.500	129.916	109 620
Borax mi-raffiné ou raffiné	87.300	126.010	39.285
Borate de chaux	38 800	162 451	7.760
Carbonates de magnésie	7.000	5.282	4.760
de plomb	2.156.800	1.573.210	711.744
Chlorates de potasse	639.900	903.728	735 855
de soude, de baryte et autres	727.600	569 270	1.236.920
Chlorures de chaux	10.840.900	10.553.046	2.168.180
de magnésium	50 200	31.627	3.012
de potassium	280.900	293.750	47 753
Chromates de plomb	116 100	16.154	116.100
de potasse et de soude	8.600	11.425	6 192
Éther acétique et sulfurique	43.300	65.611	73.610
Chloroforme	2.000	2.375	5.940
Collodion	2 100	970	3.570
Glycérine	5.999.000	5.749.431	5.999.000
Kermès minéral	130.600	130.574	222.020
Nitrates de potasse	473 000	485.338	236 500
de soude	3.745.200	4.933.745	823 944
Oxalate de potasse	2.700	2 763	2 700
Pyrolignite de fer	1.200.100	1.324.328	60 005
de plomb	33 400	100.153	15 698
de chaux	86 100	82.290	13.776
Silicates de soude ou de potasse	323.700	499 346	35.607
Sulfates d'alumine	17.700	6.840	1.593
de cuivre	1.390.700	1.078.805	528 466
de fer	1.747.000	1.665.394	87 350
de magnésie calcinée	189.300	224 453	17.037
de potasse	227.500	806.450	45.500
de soude	18.977.200	15.968.628	948.860
de zinc	106.800	49.833	14 952
Sulfate et autres sels de quinine	14.900	30.471	819.500
Hyposulfite de soude	19.000	56.069	5.890
Sulfure de mercure pulvérisé	2.300	3 272	12 972
Tartrates de soude, Lie de vin	786.600	1.069 081	173 052
Tartre brut	2.923.800	4.888.858	3.947.130
Cristaux de tartre	3.200	14.508	4.896
Crème de tartre, Angleterre	1.874 500	2.057.268	
Crème de tartre, Autres pays	862.000	637.878	
Totaux	2.736.500	2.695.146	4.679 415
Autres	2.600	17.264	7 020
Prussiate de potasse	90.000	83 943	173.700
Superphosphate de chaux	43.429.600	31.503.271	3.040.072
Engrais chimiques	41.207.700	6.366.592	4.120.770
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	1.362.700	1.386.204	654.096
Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	161.700	137.340	168 163
Celluloïd brut	53.400	95.668	384.480
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	13.200	10.841	50.556
autres	4.151.300	4.457.501	2.449.267

EXPORTATIONS DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS FRANÇAISES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Cochenille	263.900	271.389	923 650
Kermès animal	1.300	2.913	2.600
Indigo	329.000	412.404	3,076,150

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Carmins communs	2.188	681	10.940
Carmins fins	94	85	3.760
Vernis. à l'alcool	23.220	14.144	58.050
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	996.226	906.833	1.494.339
Encre à dessiner en tablettes	1.199	1.521	11.990
Encre à écrire ou à imprimer	70.128	48.854	140.256
Noir d'imprimeur en taille-douce	7.244	8.063	11.590
Noir d'Espagne et de fumée	741.251	789.958	244.613
Noir minéral naturel	131 260	78.633	18.376
Crayons simples en pierres	74.279	78.490	66.851
Crayons composés à gaine de bois	122.131	118.923	366.393
Mines pour crayons (noires et de couleur)	1.223	1.582	1.223
Charbons préparés pour éclairage électrique	32.910	27.112	197.460
Ocres broyées ou autrement préparées	464.012	627.229	27.841
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	239.122	227.375	43.042
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	20.386	27.622	18.959
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	66.107	57.451	22.476
Talc pulvérisé	2.864.674	2.530.454	143.234
Couleurs broyées à l'huile	88.420	84.788	71.620
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	131.738	91.643	88 264
Couleurs non dénommées Kil.	104 508	107.806	1.045 080
Couleurs non dénommées Fr.	339.950	314.560	339.950

IMPORTATION DES TEINTURES

ET TANNINS

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	221.200	446.056	119.448
Curcuma en racine	379.800	463 856	94.950
Curcuma en poudre	4.200	13.008	1.134
Quercitron	1.144.800	1.012.322	171.720
Lichens tinctoriaux	141.800	209.515	63.810
Écorces à tan, moulues ou non: Belgique	493 800	511.941	
Algérie	4.380.500	4.666.252	
Autres pays	1.779.600	1.516.194	
Totaux	6.653.900	6.694.387	838 391
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles: Italie	7.980.700	8.785.064	
Autres pays	1.275.100	1.022.665	
Totaux	9.255.800	9.807.729	2.313.950
moulus: Italie	3.532.700	3.387.045	
Autres pays	106.300	46.186	
Totaux	3.639.000	3.433.231	946.140
Noix de galle et avelanèdes entières ou simplement concassées: Turquie	1 791.000	1.825.898	
Autres pays	1.222.600	2.737 554	
Totaux	3 013.600	4.563.452	3.917.680

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Orseille préparée: humide en pâte	65.600	87.892	39.360
Orseille préparée: sèche (cudbéard ou extrait)	36 900	45 534	61.992
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales: Garancine	35.200	70 244	50.688
Autres: Allemagne	6.011.700	7.312.484	
Belgique	2.756.200	3.360.827	
Angleterre	1.910.400	2.611.735	
États-Unis	582.800	782 394	
Autres pays	5.567.600	6.680.717	
Totaux	16.828.700	20.748.157	18.511.570
Teintures dérivées du goudron de houille: Alizarine artificielle	45.700	80.923	73.120
Acide picrique	75.300	12.635	150.600
Autres	596.200	494.826	2.033.042
Outremer	720.700	633.515	655.837
Bleu de Prusse	25.200	31.519	64.260
Carmins. communs	12.500	16 794	50.000
Carmins. fins	10.300	9.643	329.600
Vernis. à l'alcool	97.000	92 328	237.650
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	865 000	760.285	847.700
Encre à écrire ou à imprimer	1.728.500	1.500.632	2.765.600
Noir. d'ivoire	1.800	3.622	1.458
Noir. d'imprimeur en taille-douce	1.200	1.756	1.920
Noir. de fumée	155.900	138.786	51.447
Noir. minéral	39.005	55.865	5.460
Crayons composés à gaine de bois	44.100	75.134	132.570
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	306 400	299.762	1.654.560
Ocres broyés ou autrement préparés	18.685.300	18.197.177	1.121.118
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	33.000	36.016	30.690
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	16.400	45.719	5 576
Talc pulvérisé	7.271.000	7.828.147	436.260
Couleurs fines pour tableaux	3.100	3.868	23.250
Couleurs broyées à l'huile	2.107.300	1.721.811	1.706.913
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	187.400	87.805	125.558
Couleurs non dénommées	620.800	607.890	1.073.984

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES

ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1896. kilog.	1896. kilog.	1896. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	97.700	76.675	166.090
Cachou en masse	261.500	502.295	146.440
Rocou préparé	164.400	140.172	105 226
Garance en racine moulues ou en paille	59.800	96.720	37.674
Curcuma en racine	24.900	62.368	6.225
Curcuma en poudre	8.400	9.147	2 268
Quercitron	29.400	53.787	4.410
Lichens tinctoriaux	21 300	24.161	9.585
Écorces à tan, moulues ou non: Belgique	13.306.700	13.846.890	
Allemagne	21.659.500	21.747.326	
Suisse	5.605.600	5.971.373	
Autres pays	3.149.100	4.173.950	
Totaux	43.720.900	45.739.539	5.771.158

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales	131.500	1.632.055	19.725
Safran. Espagne	40.000	47.995	
Safran. Autres pays	5 200	10.652	
Totaux	45.200	58.647	2.034.000
Autres teintures et tannins	203.700	220.110	30 555

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Huiles fixes pures, d'olive. Espagne	4 931.600	2.979.925	
Italie	7.585 100	4.139.589	
Algérie	1.848.400	1.446.454	
Tunisie	6.712.200	11.625.793	
Autres pays	365 200	531.004	
Totaux	21.442 500	20.722.765	15.893.706
de palme. Côte oc. d'Af	3.788.000	7.813 985	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	3.375.200	7.490.747	
Autres pays	9.094 600	8.171.126	
Totaux	16.258.800	23.475.858	6.828 696
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	387 600	861.977	209.304
de ricin et de pulghère	10.100	7.622	5.252
de lin	116.300	95 047	46.520
de ravison	500	—	315
de coton	28.001 500	13.203.133	14.000.750
de sésame	28.000	8 030	15.120
d'arachides	36 000	9.614	18.772
de colza	26 800	21.282	14.472
de moutarde	200	—	112
d'œillette	3.900	1.513	3.237
de pavot	300	16	213
de navette	18 600	36.917	12.462
autres	24 400	29.727	15.860
Huiles fixes aromatisées	300	11.736	3.150
Huiles volatilles et essences, de rose	2 980	1.492	3.576.000
de géranium rosat	11.700	8.588	409.500
toutes autres	255.000	217.740	8.925.000
Cire végétale de carnauba, de de myrica et autres	127.900	279 886	223.825
Gommes pures, d'Europe	37.500	37.665	26.250
exotiques	6.340.000	6.264.284	7.227.600
Gemmes et résines brutes, colaphanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	597 900	550.016	44.843
Goudron végétal	4.112.200	3 356.803	534.586
Huile de résine	33.500	58.394	5.360
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin, Scammonée	1.400	1 692	51.744
Autres	2.123.100	1.466 041	4.776.970
Essences de térébenthine	57.600	33 181	28.800
Baumes. Benjoin	60.700	45.597	171.174
de copahu	17.800	15 537	70.488
autres	20 200	34 926	129.280
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	397 000	503 349	1.191.000
Camphre raffiné	66.300	24.920	251.940
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	5.256.500	3.497.830	27.754.320

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Sumac, fustet et épine vinette, Écorces, feuilles et brindilles	47.614	17.308	250.600
moulus	41.305	386.881	375.500
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	209.690	360.441	161.300
Libidibi et autres gousses tinctoriales	27.660	196 385	184.400
Safran	1.590.000	26.916	26.500
Autres teintures et tannins	28 020	223.762	186.800

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1896. kilog.	1895. kilog.	1895 francs,
Huiles fixes, d'olive	6.527.100	7.897.472	4.960.596
de palme	524.800	164.582	257.152
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	8.502.400	7.426.746	4.931.392
de lin	1.526 300	3.976.404	610.520
de coton	480.600	503.954	249.912
de sésame	11.092 300	13.597.789	6.100.765
d'arachides	6.055.700	7.472.514	3.088.407
de colza	5.404.100	3.732.340	2.377,804
d'œillette	1.197.100	1.231.243	825 999
de ricin et de pulghère	3.988 400	8.668.618	5.482.924
de pavot	222 200	283 927	128.876
de ravison	628.700	523.671	396.081
autres	1.855.500	2.131.224	946 305
Huiles fixes aromatisées	12.400	25 534	133.176
Huiles volatiles ou essences, de rose	4,200	1.947	2.520.000
de géranium-rosat	6.000	10.100	168.000
autres	418.000	436.457	11 704.000
Cire végétale de carnauba, de mytica et autres	12.600	6.560	22.050
Gommes pures, d'Europe	51.600	43.629	36.120
exotiques, Angleterre	795.200	731.481	
Autres pays	2.293.200	1.931.402	
Totaux	3.088.400	2.662 883	3 520.776
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	22.600.700	24 067.737	1.808.056
Goudrons	757.500	810 690	68.175
Huile de résine	1.136.100	1.154.695	159.054
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin, Scammonée	2,800	—	103.488
autres	350.900	322.667	789.525
Essence de térébenthine	1 938.500	2 204.477	814 170
Baumes Benjoin	22.300	23.325	62.886
de copahu	1,800	—	7.128
autres	4.700	11.051	30.080

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Glu	2 800	3.028	3.556
Manne	29.000	57.234	63.800
Aloès	33.100	40 237	18.536
Opium	8 100	9.185	162.000
Jus de réglisse	280.500	303.154	423.555
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	—	—	—
Racines — Guimauve et althéa	1.800	10.062	1.710
Réglisse	1.991.500	1.433.472	796 600
autres	1.465.600	968.910	5.129 600
Herbes, fleurs et feuilles	1 255.400	1.012.100	2 259.720
Écorces — de citron, d'orange et de leurs variétés	152.400	133.391	152.400
de quinquina	1 170.700	851 554	2.200 916
autres	31.600	54.266	31 600
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	33.900	21.896	25.425
Fruits. — Baies d'airelles et de sureau	9 200	3.585	3.680
Casse et tamarins	210.500	238.277	115.775
autres	1.168.000	1.236.666	3.153.600

Marchandises et destinations	1896 kilog.	1895, kilog,	1896. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	13.300	7.307	39.900
Camphre raffiné	37.800	32.867	143.640
Caoutchouc et gutta-percha	2.181.100	1.758.272	11.516.208
Glu	700	9.005	889
Manne	3 000	1.548	9.000
Aloès	900	622	504
Opium	400	173	6.400
Jus de réglisse	388 400	1.409.475	489.384
Racines — Guimauve et althæa	15 100	6.510	14 345
Réglisse	457.700	653.461	183.080
autres	699.600	817.540	2.098 800
Herbes, feuilles et fleurs	1.755 900	1.405.917	3.160.620
Ecorces. — de citron, d'oranges et leurs variétés	52 000	49.830	52 000
de quinquina	57.500	70.118	108.100
autres	21.800	17.961	21 800
Lichens	195 500	152.928	146.625
Fruits — Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	500	8.044	200
Casse de tamarin	130.200	133.043	71,610
autres	507.200	682.270	1.369.440

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Pyrites (sulfures de fer)	45.788.400	67.930.165	1.098.922
Soufre — non épuré (minerai compris)	111.071.400	110.896.260	7.997.141
épuré, en canons	214 900	88.449	16 118
sublimé	229.100	4.474	26.117
Houille crue. Quint. mét. — Angleterre	43.700.800	42.894.879	
Belgique	37.415.900	38 686.482	
Allemagne	6.415.500	5.819.593	
Autres pays	39.700	80 034	
Totaux	87.571.900	87.481.088	140.115.040
Houille carbonisée (coke) — Belgique	5.676.700	4.312.951	
Allemagne	8.434.900	9.733 088	
Autres pays	109.700	83 572	
Totaux	14.221.300	14.129.611	27.020.470
Graphite et plombagine	2.461.800	2.131.982	615 450
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille	150.293 100	140.508.627	7.815.241
Bitumes	30 954.000	43.975 230	3.095.400
Cire minérale ou ozokérite	550.700	606.219	622.291
Jais	1.900	1.048	13 300
Succin	12.400	10.228	620.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. — Quantit. imposées au poids — Russie	1.071.046	40 324	
États-Unis	216.667.219	219.419.676	
Autres pays	10.192	20.998	
Totaux . . . Kil.	217.748.457	219.480.998	23.952.330
Quantit. imposées au volume. —	477.393	552.541	
Russie	39.862.316	46.137.174	
États-Unis	292.280	31.027	
Autres pays	23.382.400	2.482.160	
	3	1	
	240	80	
Totaux — Hect.	769.676	583 569	6.956.945
Totaux — Kil.	63 244.256	48.619.414	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids	—	4.433	—
Quantit. imposées au volume. —	1.295	19 196	
Russie	196.586	242.704	
États-Unis	55.816	47.572	
Autres pays			
Totaux	253.697	309.472	3.552.211

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilpg.	1896. francs
Pyrites (sulfure de fer)	44.232.100	37.967.711	1.061.570
Soufre — non épuré, minerai compris	10.773.400	8.472.913	829.552
épuré, en canons ou autrement	2.584.700	4.385 529	234.317
sublimé, fleur de soufre	8.167.600	5.572.726	980.112
Houille (Quint. métr.) crue. — Belgique	4.332.100	4.307.909	
Italie	122.600	178.091	
Suisse	2.110.200	2.037.294	
Turquie	46.500	49.465	
Égypte	600	2.500	
Algérie	56.000	83.972	
Autres pays	1.474.800	550.540	
Provisions de bord. — Navires étrang.	2.700	2.534.856	
Navires français	2.265.200		
Totaux	10.410.700	10.739.627	17.698.190
carbonisée (coke)	625 100	845.923	1.187.690
(Cendres de)	34.900	32 126	17.450
Graphite ou plombagine	175.300	167.237	43.825
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille	24.658.700	21.866.401	1.232 935
Bitumes	29.632.200	25.662 335	2.963 220
Huiles de pétrole et de schiste — brutes.. — Provisions de bord. — Navires français	500	2.346	
Navires étrangers	1.100	4 686	
Autres destinat.	20.700	127.373	
Totaux	22.300	134 405	2.007
raffinées et essences. — Provisions de bord. — Navires français	700	225	
Navires étrangers	2.300	228	
Autres destinat.	23.400	9.713	
Totaux	26.400	10.166	348.480

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1896, kilog.	1895, kilog.	1896, francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie	25.950.250	24.011.571	
Aut. pays	19.139.275	15.216.401	
Totaux	45.089.525	39.227.972	5 803.269
Paraffine	676 000	709.316	405.600
Vaseline	43.200	25.944	41.040
Or et platine — Minerai Kil.	100.000	7,127	2.970.000
battus en feuilles. Gr.	409.200	240.685	1.309.440
tirés ou laminés. Gr.	878.700	1.149.495	2.636 100
filé Gr.	211.200	293.644	105.600
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc. Gr.	2.116.600	926.922	3.704.050
Argent — Minerai Kil.	1.816.900	523.041	817 605
battu, tiré, laminé ou filé Gr.	1.750.500	1.352 631	192.555
Cendres d'orfèvres Kil.	427.700	429.950	855 400
Aluminium Kil.	7 200	3.806	32.400
Fer minerai Tonnes.	1.862 065	1.651.369	24 206 345
Cuivre minerai Kil.	8 583.900	10.449.715	7.296.315
Plomb minerai	5.570 100	5.031.817	724.113
Etain minerai	7.400	104.356	2.960
Zinc minerai	50.898.900	41.622 173	7.125.846
Nickel minerai	15.756.400	10 302.746	5.514.740
Cobalt minerai	1.300.700	1.882.684	2.601.400

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1896, kilog.	1895, kilog.	1896, francs.
Sucres bruts, des colonies françaises — Guadeloupe	37.303.900	28.299 255	
Martinique	33.741.000	26.271.162	
Réunion	42.588.200	37.888.656	
Mayotte	2.647 100	2.876 948	
Nossi-Bé	164.300	82.687	
Ste-Marie de Madagascar	—	—	
Cayenne	—	—	
Autres poss.	132.100	5.726	
Totaux	116.576 600	95.424.434	31.475.682
étrangers de canne — Égypte	3.790.200	5.008.807	
Ile Maurice	68.300	171 279	
Indes holla.	27.804.800	36.682.165	
P. esp. d'Am.	600	—	
Autres pays	33.300	76.731	
Totaux	31.697.200	41 938.982	8.558 244
Étrangers de betterave — Allemagne	—	—	
Belgique	—	14	
Autriche	—	—	
Autres pays	900	8	
Totaux	900	22	243
Vergeoises	41 900	159.603	13.408
Sucres raffinés — candis	161.400	203.876	72 630
autres	168.600	876.715	55.638
Mélasses pour la distillation — Belgique	4.232.100	17.734.437	
Allemagne	32.386.800	36.139.631	
Autres pays	20.178.800	11.831.034	
Totaux	56.797.700	59 705.102	3.975.839
Autres	64.800	56 890	5.832

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1896, kilog.	1895, kilog.	1896, francs.
Engrais — Guano. Pérou	100	—	
Autres pays	2.487.100	6 947.438	
Totaux	2.487.200	6.947.438	497.440
autres (non compris les superphosphates de chaux)	50.894.100	39 090.039	3.053.646

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Huiles lourdes. Provisions de bord. — Navires français	388.300	451.880	
Navires étrangers	18.400	4.457	
Autres destination	1.326 500	968.799	
Totaux	1.733.200	1.425.136	207.984
Paraffine	16 500	2.758	9.900
Vaseline	15.600	5.681	14.820
Or et platine. — battus en feuilles. Hect.	11.207	7.511	3.586.240
tirée ou laminés. Hect.	9.275	3.865	2.782 500
filés Hect.	1.531	2.151	76.550
Platine brut, en masse, lingots, etc. Hect.	1.204	9.719	210.700
Argent battu, tiré, laminé ou filé Hect.	98.492	135.677	1.083 412
Cendres d'orfèvre Kil.	94 900	152 237	189.800
Aluminium Kil.	792.600	109.954	3.566.700

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandires et destinations	1896. kilog.	1895. kileg.	1896. francs.
Sucres bruts. — des colonies françaises	5 910 700	3.715.465	1.595.889
de l'étranger	200	—	54
indigènes — Angleterre	98.471.300	83.353.802	
Autres pays	20 416 900	7.604.074	
Totaux	118.888.200	90.957.876	32.099.814
Sucres raffinés. — candi	190 900	139.969	85 905
en pains ou agglomérés — Angleterre	37.837.100	42.054.032	
Belgique	94.000	87.451	
Russie	300	410	
Suède	—	5	
Italie	30.000	22.540	
Suisse	9.368 800	3.205.804	
Grèce	4.600	3.705	
Turquie	9.165.300	6.654 914	
Égypte	17.900	23 587	
Maroc	9.683 800	11.094.254	
Uruguay	408 000	68.881	
Rép. Argent	3.377 300	5.758.880	
Chili	471.400	194 469	
Algérie	11.717.700	14 724 508	
Tunisie	1.690.900	1 049.325	
Autres pays	11.832.300	12.183.937	
Totaux	95.6.9 400	97.126 752	32.537.796
raffiné, autre	10.639.300	19.717.211	3.191.790
vergeoises	5.886.000	5 432.344	1.765.800

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS, DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Superphosphates de chaux	—	—	—
Engrais chimiques	—	—	—
Engrais. — Guano	1.346.700	1 027 083	269.340
Autres y compris les résidus de noir animal	21.244.500	21.812.239	1.274 670

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Os calcinés à blanc	2.898.200	4.377 439	492.694
Noir d'os (noir animal)	2.858.000	2.750.833	714.500
Oreillons	7.787.400	8.084.482	1.557.480
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	6.225.600	7.065.057	4.669.200

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1896. kilog.	1895. kilog.	kilog. francs.
Éponges brutes	341.700	347.754	5.125.500
Éponges préparées	14.900	10.562	596.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués) gr.	1.202.000	1.558.230	3.149.240
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	21.000	19 672	588.000
Autres substances	6.000	24.697	14.400

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Os calcinés à blanc	37.000	28.487	6.290
Noir d'os (noir animal)	1.123.000	952 506	280.750
Oreillons	487.800	670.543	97.560
Autres produits et dépouilles d'animaux	354.800	266.494	266.100

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Éponges brutes	27.200	37.517	367.200
Éponges préparées	20.000	20.829	720.000
Musc	43.900	39.563	115.018
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	1.300	1.156	36.400
Autres substances	11.300	22.423	27.120

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Institut des Fermentations de l'Université Nouvelle de Bruxelles; Directeur : Dr Jean EFFRONT.

Du 15 août au 15 octobre 1897, il sera donné des cours théoriques et pratiques de distillerie, physiologie et culture de levure, ainsi qu'un cours complet de fabrication des levures pressées et de bactériologie médicale.

Un personnel parlant diverses langues est attaché à l'Institut pour les cours pratiques de Distillerie et cultures de levures et les travaux de laboratoire.

Pour le programme et les renseignements, s'adresser au Secrétariat de l'Université Nouvelle, rue de Ruysbroeck, 28, Bruxelles.

Les Nouveautés Chimiques pour 1897. Nouveaux appareils de Laboratoires. Méthodes nouvelles de recherches appliquées à la Science et à l'Industrie, par M. Camille POULENC, docteur ès-sciences. Paris, 1897, 1 vol. in-8, de 248 pages, avec 160 figures . . . . **5 fr.**

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

CHIMISTE français, diplômé de l'Institut Chimique de Nancy, très versé dans la pratique des laboratoires et très au courant de la fabrication générale des papiers et notamment des papiers couchés, demande situation de chimiste ou de chef de fabrication dans une papeterie française ou étrangère, ou à défaut dans une autre branche de l'Industrie Chimique. Les meilleures références seront présentées. S'adresser au Bureau du Journal. C. N.

CHIMISTE roumain diplômé, élève du professeur Emile Fischer, très versé dans l'analyse et l'électrochimie, cherche une occupation dans laboratoire ou fabrique de produits chimiques. J. A. 25. Bureaux du journal.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

MAI 1897

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

PROCÉDÉS DE TRAITEMENT

DES ORDURES MÉNAGÈRES A PHILADELPHIE ET A NEW-YORK LEUR APPLICATION AU TRAITEMENT DES ORDURES MÉNAGÈRES DE LA VILLE DE PARIS

Par **M. Ach. Livache**, ingénieur civil des Mines

(*Bull. Société d'Encouragement*, p. 172, 1897)

Au cours d'un voyage effectué aux Etats-Unis, j'ai eu l'occasion de voir les nombreuses tentatives faites par des villes d'importance fort différente, pour se débarrasser rapidement des ordures ménagères, le plus souvent sans chercher l'utilisation des produits utiles qu'elles peuvent contenir.

Le système le plus habituellement adopté consiste à brûler ces ordures ; mais, en général, la combustion est incomplète et il se produit des odeurs infectes qui provoquent les plaintes du voisinage.

A Atlantic City, afin d'arriver à une combustion plus complète, on mélangeait ces ordures avec une petite quantité de houille et l'on faisait arriver l'air nécessaire à la combustion après l'avoir chauffé au travers de récupérateurs de chaleur; les résultats étaient médiocres. Depuis quelque temps, on a supprimé cette addition de charbon, et on fournit la chaleur nécessaire à une combustion complète par l'envoi de gaz combustibles produits dans un appareil spécial, en adoptant les dispositions d'une usine de Philadelphie que nous étudierons plus loin. Grâce à ce procédé, on traite 50 tonnes par jour, et l'on ne signale plus d'inconvénients pour les voisins.

Dans certaines villes, au contraire, on cherche aujourd'hui à utiliser les ordures ménagères en récupérant leurs principes utiles.

Traitement des ordures ménagères à Philadelphie. — C'est à Philadelphie que j'ai pu voir traiter la *totalité* des ordures ménagères, ne s'élevant pas à moins de 800 tonnes par jour pour une population de 1,046,964 habitants (recensement de 1890). Cette ville, dont les maisons sont anciennes et petites, couvre 130 milles carrés ; la population y est peu dense, car on ne compte que 5,79 habitants par maison, tandis qu'à New-York, par exemple, on compte 16,37 habitants. L'enlèvement des ordures y est donc assez coûteux.

Grâce à l'obligeance du chef de service de l'entretien des rues, M. Sylvester H. Martin, j'ai pu obtenir un certain nombre de renseignements intéressants, et être mis en rapport avec les deux sociétés qui sont chargées du traitement des ordures ménagères et qui emploient deux procédés très différents.

Je me propose d'exposer ici les dispositions prises à Philadelphie pour l'enlèvement des ordures ménagères et leur traitement, et de voir, en terminant, si la ville de Paris n'aurait pas avantage à suivre l'exemple des Américains, en abandonnant l'idée si peu pratique de l'utilisation agricole de la *totalité* de ses ordures ménagères *telles qu'elles sont collectées.*

La ville de Philadelphie est divisée en 5 secteurs : les secteurs 1, 2, 3, fournissent 400 tonnes environ d'ordures ménagères, ou *garbage* ; les secteurs 4 et 5 en fournissent une égale quantité, d'où 800 tonnes par jour pour toute la ville. On transporte également, dans une des usines, les animaux morts soit dans les maisons, soit sur la voie publique, ce qui n'est pas sans importance, car le nombre peut dépasser 10 000 par année : ce sont principalement des chats et des chiens.

Deux méthodes de traitement très distinctes sont suivies : le garbage des secteurs 4 et 5 est traité par la *Philadelphia Incinerating Campany,* qui pratique l'incinération et cherche à utiliser tant bien que mal les cendres qui en proviennent ; le garbage des secteurs 1, 2 et 3 est traité par *l'American Incinerating Company,* qui, autrefois, pratiquait également l'incinération, mais qui a adopté, depuis trois ans, un procédé de traitement par la vapeur sous pression, et qui réalise ainsi l'utilisation des principes utiles contenus dans le garbage.

Enlèvement du garbage. — Un arrêté municipal stipule que les habitants doivent avoir deux récipients distincts : l'un pour les ordures ménagères, ou garbage, l'autre pour les cendres, qui, dans les maisons américaines, s'élèvent chaque jour à une quantité importante ; celles-ci ne présentent aucune incommodité et sont enlevées par une compagnie distincte des deux précédentes. Faisons, en outre, remarquer que, généralement, les récipients sont placés dans un couloir débouchant en avant de la maison, sous la voie publique ; en soulevant une plaque, on peut, du dehors, enlever le contenu des récipients à une heure quelconque.

La manipulation et l'enlèvement du garbage s'exécutent d'après les prescriptions suivantes, énoncées dans un arrêté spécial :

1° Le garbage de cuisine, les balayures, les herbages et tous les autres résidus combustibles seront collectés et enlevés de toutes les maisons, sans frais, six fois par semaine, entre 6 h. du soir et 5 h. du matin (Le dimanche, le garbage n'est pas enlevé).

Tous les garbages et résidus combustibles doivent être conservés et collectés de manière à ne pas nuire à la santé publique.

2° Le garbage sera disposé dans des récipients étanches, fermés, pouvant être facilement et rapidement enlevés par un homme et placés en des points facilement accessibles aux employés.

3° Chaque collecteur de garbage doit avoir une voiture étanche ; il fera les enlèvements aussi régulièrement que possible et préviendra les habitants de son passage.

4° Le garbage et les autres résidus combustibles seront rapidement portés à la voiture et y seront versés de manière à ce qu'ils ne puissent se répandre au dehors.

5° Les voitures pour le transport du garbage seront en métal, étanches, solidement construites, tenues proprement, fréquemment badigeonnées.

6° Les animaux morts sur la voie publique devront être enlevés dans les trois heures qui suivent leur

découverte ; ils seront proprement couverts lors du transport.

Quant aux cendres, leur enlèvement a lieu de 6 heures du soir à midi.

Traitement par incinération (*The Philadelphia Incinerating Company*). — Deux usines, appartenant à cette compagnie, traitent en moyenne 400 tonnes de garbage par jour. Chaque usine comprend quatre crémateurs à récupérateurs de chaleur, et, au centre, un gazogène destiné à envoyer dans les crémateurs des gaz combustibles permettant d'arriver à une incinération complète ; ces gaz combustibles sont obtenus en injectant de la vapeur d'eau sur du charbon incandescent : c'est ce qu'on appelle du *gaz à l'eau*.

Chaque crémateur se compose de deux chambres de combustion accolées, communiquant avec les récupérateurs de chaleur, et fonctionnant alternativement suivant la température des récupérateurs.

Le tout est construit en briques réfractaires d'excellente qualité et entouré d'une épaisse armature en tôle ; des regards, faciles à ouvrir, permettent de toujours surveiller l'opération en marche, et des portes donnent issue aux cendres du garbage. En outre, les orifices de chargement étant au niveau du sol, on peut circuler autour des appareils, placés dans un vaste sous-sol et surveiller constamment s'ils sont en bon état ; de plus, cette disposition rend les réparations très faciles. Les gaz de l'un des récupérateurs traversent le four encore rempli des cendres du garbage qui a été antérieurement traité, et débouchent dans le second four où l'on déverse le garbage frais. Grâce à la haute température qui existe, ce garbage brûle *complètement*, et les gaz résultant de la combustion, après avoir traversé le second récupérateur de chaleur, et lui avoir cédé la majeure partie de leur calorique, sont envoyés dans une cheminée en tôle de 26 mètres de hauteur. Lorsque l'on juge que la température du premier récupérateur de chaleur devient insuffisante, on renverse, par un simple jeu de valves, le sens du courant gazeux, et l'on utilise la chaleur emmagasinée par le second récupérateur, en même temps que le chargement du garbage frais s'effectue, dans l'autre chambre de combustion.

Dans la plupart des essais d'incinération qui avaient été faits antérieurement, on cherchait à utiliser la chaleur produite par la combustion du garbage seul, et, on n'obtenait qu'une combustion superficielle. Ici, au contraire, grâce à l'adjonction de ce gaz à l'eau, qui, par suite de sa richesse en hydrogène produit en brûlant une température très élevée, on fournit la quantité de chaleur indispensable pour l'incinération complète du garbage.

La partie inférieure des chambres de combustion étant étanche et constituée par une épaisse plaque de fer, on peut, au besoin, évaporer et détruire des substances très humides. On a même été jusqu'à traiter, dans certains cas, des matières de vidange.

Chaque crémateur reçoit 50 tonnes environ de garbage par jour. Les voitures qui l'ont collecté dans la ville viennent se placer devant l'ouverture d'une des chambres de combustion ; à ce moment, on arrête l'arrivée du mélange de gaz combustible et d'air, on ouvre le tampon, et la voiture, en basculant, laisse tomber dans la chambre toute sa charge qui ne subit aucun triage ; on remet rapidement le tampon, on donne accès au mélange gazeux, et la combustion commence aussitôt. Lorsque les proportions du mélange de gaz et d'air sont bien réglées, j'ai constaté que, même au moment du chargement, on ne percevait aucune mauvaise odeur, et qu'il ne se dégageait pas de fumée par la cheminée.

C'est, du reste, l'adjonction d'un gazogène produisant du gaz à l'eau susceptible de donner en brûlant une très haute température et de pouvoir être envoyé en quantité proportionnelle à celle des éléments odorants devant être dénaturés qui constitue l'originalité et l'avantage de ce mode d'incinération ; elle n'entraîne, d'ailleurs, qu'une augmentation assez faible des dépenses. La dépense de combustible pour le gazogène s'élève à 9 tonnes par jour. Les frais d'incinération d'une tonne de garbage qui, par les méthodes ordinaires, sont généralement comptés à 1 fr. 23, s'élèveraient donc à 1 fr. 55 environ. Le garbage fournit 5 % d'une cendre assez friable, qui, par suite de sa teneur en phosphate, a pu se vendre pour l'agriculture jusqu'à 12 fr. 50 la tonne. Cependant le placement en est assez limité et on n'a pas encore trouvé une utilisation continue.

Le personnel de l'usine est de 12 hommes, 6 par poste de douze heures.

L'enlèvement du garbage est fait par un entrepreneur spécial, qui a 145 voitures conformes aux règlements municipaux ; la *Philadelphia Incinerating Company* lui alloue 55 000 francs par an pour fournir les voitures et les chevaux, faire la collecte du garbage et l'amener à l'usine de traitement.

Traitement par la vapeur d'eau sous pression (*The American Incinerating Company*). — Cette compagnie traite de 400 à 450 tonnes par jour. Elle emploie le procédé *Arnold*, du nom de son inventeur, qui l'appliqua d'abord au traitement du garbage de la ville de Washington, mais qui, manquant de fonds, ne put arriver à des résultats complètement satisfaisants. Le brevet fut acheté par *l'American Incinerating Company*.

Le principe est le suivant : soumettre, dans des digesteurs clos, le garbage vert à l'action de la vapeur d'eau sous pression ; écouler, après condensation de la vapeur, l'eau qui entraîne, sous forme d'une véritable émulsion, toute la matière grasse contenue dans le garbage ; soumettre le garbage, ayant subi cette coction, à l'action de la presse ; enfin, dessécher le résidu qui est très friable, et qui a conservé la plus grande partie des matières fertilisantes contenues dans le garbage vert.

C'est à cause de sa récupération de la matière grasse et de la transformation du garbage vert en une matière sèche, susceptible de se conserver aussi,

longtemps qu'on voudra, réduite à un faible volume, et contenant la majeure partie des matières utiles, que ce procédé doit attirer toute l'attention.

L'usine comprend vingt digesteurs de grande capacité, ayant un diamètre de 1 m. 60 et une hauteur de 5 mètres, recevant 9 t.,5 de garbage vert par opération, construits en tôle d'acier mesurant 1 cm. 6 d'épaisseur ; ils sont fermés au moyen de couvercles avec joints en plomb, serrés par un fort collier à vis. Une porte, placée à la partie inférieure du cylindre, permet, au besoin, de décharger directement le garbage cuit.

Le garbage collecté dans la ville est versé à un endroit spécial, d'où les ouvriers le poussent dans un couloir ; une série de plateaux ou de godets, mus au moyen d'une chaîne sans fin, le portent à la partie supérieure du bâtiment renfermant les digesteurs, d'où il est distribué automatiquement dans chacun des digesteurs, au moyen d'une trémie à manche venant se placer successivement au-dessus de l'orifice de chaque digesteur. Des ouvriers, placés à l'entrée du couloir où s'engage le garbage, se bornent à faire un triage grossier des objets susceptibles d'être vendus avantageusement ou de dimensions trop grandes pour entrer directement dans les digesteurs.

Lorsque le couvercle des digesteurs a été solidement assujetti, on y envoie de la vapeur à 4 atm. 5, correspondant à une température de 155° C., et on maintient cette pression pendant 5 à 7 heures. Dans ces conditions, les matières animales et végétales subissent une modification profonde ; certaines substances animales sont en partie solubilisées, les matières albuminoïdes sont coagulées, les matières sucrées subissent un commencement de caramélisation, enfin les matières grasses qui, à cette pression, ne subissent pas encore de décomposition, sont entraînées par l'eau provenant de la condensation de la vapeur. L'opération se fait sans donner lieu à aucun dégagement gazeux.

Lorsque l'on juge l'opération terminée, on laisse la vapeur se condenser en envoyant au besoin les buées odorantes dans un cylindre où elles se condensent, grâce à l'injection d'eau froide ; et, au moyen d'une manette, on ouvre la partie inférieure du digesteur qui débouche dans un vaste récipient, sorte de caisse pouvant contenir jusqu'à 250 tonnes de garbage cuit.

L'eau de condensation qui, par un faux-fond, s'écoule en grande partie et avant toute pression du garbage cuit, entraîne la matière grasse et est dirigée dans les cuves de dépôt placées au-dessous du sol. Lorsque l'égouttage est complet, le garbage cuit est pris à la pelle, soumis à l'action de fortes presses et le liquide en provenant, qui contient encore de la matière grasse, est également dirigé dans les cuves de dépôt. L'atelier comprend huit presses.

Le produit solide, au sortir des presses, est envoyé dans des séchoirs constitués par de vastes cylindres, à enveloppe de vapeur, ne mesurant pas moins de 15 mètres de longueur sur 0,50 de diamètre. Un agitateur à palettes force la matière à parcourir le cylindre d'une extrémité à l'autre ; il fait 200 révolutions à la minute ; un aspirateur envoie les vapeurs dans un appareil de condensation.

La masse, ainsi constamment agitée, sort en ayant perdu toute trace d'humidité ; elle est alors envoyée dans des broyeurs, puis sur des tamis, qui séparent d'abord les chiffons, les rognures d'étoffe, et ensuite une partie grossière que l'on mélange au charbon servant à chauffer les générateurs ; finalement, on obtient le garbage sec, amené à l'état de poudre fine, présentant l'apparence ordinaire des matières organiques soumises à la torréfaction, et ne dégageant aucune odeur.

Cette partie fine est désignée sous le nom de *tankage*, et constitue environ 12,5 à 18 % du garbage vert.

Le garbage vert traité par ce procédé, donne :

2,5	à	5 %	de matière grasse.
12	à	18 —	de garbage sec ou *tankage*.
83	à	77 —	d'eau. (1)

Le liquide, provenant des cuves où s'est effectuée la séparation de la matière grasse, est envoyé dans la Schuylkill, rivière passant à proximité de l'usine ; il a une légère odeur caramélisée, et on a constaté que cet envoi ne produisait aucun effet nuisible (2).

Outre les appareils servant directement au traitement du garbage, l'usine comprend une machine Corliss de 75 chevaux et plusieurs grands générateurs, car on y fait une notable consommation de vapeur. Une dynamo alimente 300 lampes à incandescence pour le travail de nuit.

Le capital engagé pour l'installation de cet établissement s'est élevé à 625 000 francs.

En résumé, on voit que l'utilisation du garbage vert est poussée très loin. On en retire, en effet, la matière grasse *sans employer aucun agent chimique*, et la vente en est très rémunératrice ; à l'état brut, elle a une couleur d'un jaune brun et se vend 30 francs les 100 kilos ; épurée, elle atteint le prix de 60 francs les 100 kilos. De plus, la partie sèche ou *tankage*, qui s'élève le plus habituellement à 12,5 %, contient la plus grande partie des matières utiles du garbage vert, sous un faible volume et dans des conditions très favorables au transport et à la conservation.

L'analyse du tankage donne en moyenne :

Azote.	2,63 %	qui à	1,24	représente	2 fr. 976
Acide phosphorique.	2,40	—	0,30	—	0 fr. 72
Potasse	0,80	—	0,50	—	0 fr. 40

4 fr. 096 ou 40 fr. 96 la tonne.

A certaines époques de l'année, les prix ont quel-

(1) A Cincinnati et à la Nouvelle-Orléans, où l'on traite le garbage par le naphte, d'après le procédé Simonin, on dit obtenir : jusqu'à 5 à 7 % de matière grasse, 25 à 30 % de tankage.

(2) En ajoutant à ce liquide de la chaux et du sulfate de fer, on obtiendrait peut-être un précipité ayant une valeur suffisante pour motiver ce traitement.

quefois atteint jusqu'à 60 francs la tonne, la composition du garbage étant variable et les cours des matières utiles se modifiant.

C'est principalement sur la teneur en potasse qu'il y a une perte sensible, ce qui s'explique facilement par ce fait que les sels potassiques entrent en dissolution et sont entraînés par la vapeur condensée ; mais, comme compensation à cette perte, on obtient la majeure partie de la matière grasse.

Traitement des ordures ménagères a New-York. — Pendant longtemps, la ville de New-Nork se contentait de jeter à la mer le garbage collecté chaque jour. Cette projection se faisant à l'entrée de la baie, les courants ramenaient une grande partie de ce garbage sur la plage, depuis Coney Island jusqu'au delà de Far Rockaway, et, chaque année, il s'élevait de nombreuses plaintes dues aux mauvaises odeurs dégagées par l'accumulation de ces détritus.

La ville de New-York, après plusieurs tentatives infructueuses de traitement du garbage, établit alors un concours qui devait lui permettre de choisir un mode de traitement efficace.

Divers projets intéressants furent présentés et, en passant, je mentionnerai un procédé d'incinération du garbage que j'ai vu fonctionner lors de mon séjour à New-York et qui était dû à M. A. W. Colvell. Dans ce procédé, la chaleur provenant de l'autocombustion du garbage était employée à la production de vapeur ; mais, comme dans tous les procédés d'auto-combustion, celle-ci était incomplète, et, par suite, des odeurs assez désagréables se dégageaient à certains moments. Peut-être aurait-on pu obtenir des résultats satisfaisants en adjoignant un condenseur des vapeurs odorantes ou en étudiant mieux les dispositions à prendre pour fournir aux gaz provenant de la combustion du garbage, l'air nécessaire à une combustion complète.

Du reste, ces essais perdent de leur intérêt, en présence de la solution qui vient d'être adoptée par la ville de New-York.

A la suite du concours institué par la ville, le colonel George Waring, commissaire pour l'entretien des rues, alla visiter a Philadelphie le procédé Arnold et il accepta les propositions de la *New York Utilisation Company*, qui avait acheté les droits de traiter le garbage de New-York par ce procédé.

Cette Compagnie s'est engagée à traiter 500 tonnes de garbage par jour, c'est-à-dire la moitié de la production totale de la ville de New-York. A cet effet, elle a construit une vaste usine à Barren Island, et le traitement a dû commencer le 1er août 1896. Il y a là une tentative des plus intéressantes à suivre, et il est à prévoir, en présence des bons résultats obtenus à Philadelphie, que dans un délai assez court, tout le garbage de New-York sera traité par ce procédé.

(*A suivre*).

LES

GISEMENTS DE NITRATE DE SOUDE

DU CHILI ET LEUR EXPLOITATION

(*Engineering*, 30 Octobre, 20 Novembre, 27 Novembre 1896)

(*Suite et fin*) (1).

Le *caliche* varie d'aspect, de texture, de couleur et de composition suivant les districts et parfois dans un même gisement.

Les principales variétés sont classées par les exploitants sous les appellations suivantes :

Caliche blanco di nievo. — Généralement mélangé d'une forte proportion de sel marin.

Caliche blanco poroso. — Contient moins de sel marin que le précédent. Masse très poreuse.

Caliche achaucacada. — Ce minerai, dont la couleur est généralement gris sale, se prête très bien au traitement en vue de l'extraction du nitrate de soude.

Caliche azufrado. — Couleur jaune serin. Masse très poreuse.

Les deux dernières variétés sont les plus riches en iode. Leur exploitation est donc très rénumératrice en raison du prix élevé de cette substance.

Les substances qui accompagnent généralement le *caliche* sont les suivantes :

Nitrate de soude.
Chlorure de sodium.
Sulfate de soude.
Sulfate de potasse.
Sulfate de chaux.
Sulfate de magnésie.
Chlorures solubles.
Iodures de potassium et de sodium.
Phosphate de soude.
Sulfate d'alumine.
Petites quantités de nitrate de potasse.
Détritus et roches ferrugineuses.
Borate de soude.
Argile.
Sable fin.

Le *ley* du *caliche*, c'est-à-dire son degré de richesse en nitrate de soude, varie, comme nous l'avons vu, suivant les gisements. Il oscille entre 15 et 50 %, et atteint même dans quelques cas exceptionnels 65 %. La teneur moyenne du *caliche* de Tarapaca est d'environ 35 %.

Nous donnons ci-dessous la composition exacte de quelques *caliche* actuellement utilisés à l'extraction du nitrate de soude.

Tarapaca.

Nitrate de soude	64,98 %
Sulfate de soude	3,10
Chlorure de sodium	28,69
Iodure de sodium	0,63
Calcaire et coquillages	2,60
	100,00

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Avril 1897.

Autre échantillon de Tarapaca.

Nitrate de soude	40,0 %
Chlorure de sodium	32,0
Autres sels et matières insolubles	28,0

Cachinal (Second Pampa).

Matières insolubles	34 %
Nitrate de soude	32
Sulfate de soude	8
Sulfate de chaux	4
Chlorure de sodium	20
Eau	2
	100

Segunda Pampa.

Matières insolubles	53 %
Nitrate de soude	12
Sulfate de soude	9
Sulfate de chaux	10
Sulfate d'alumine	8
Chlorure de sodium	6
Eau	1
Magnésie	traces

Las Salares.

Nitrate de soude	14,12 %
Chlorure de sodium	51,08
Chlorure de potassium	non dosé
Chlorure de magnésium	non dosé
Sulfate de soude	0,13
Sulfate de chaux	3,62
Matières insolubles	16,00

Caliche de la Pampa.

Nitrate de soude	33,56 %
Chlorure de sodium	34,62
Chlorure de potassium	0,40
Chlorure de magnésium	0,70
Sulfate de chaux	0,46
Sulfate de soude	5,55
Matières insolubles	12,65
Autres substances	2,16

Pampa de la Laguna.

Nitrate de soude	29,4
Chlorure de sodium	traces
Sulfates de soude et de magnésie	47,6
Matières insolubles	16,0

Autre échantillon du même gisement.

Nitrate de soude	27,8
Chlorure de sodium	traces
Sulfates de soude et de magnésie	71,3
Matières insolubles	0,9

Autre échantillon du même gisement.

Nitrate de soude	20,5
Chlorure de sodium	1,8
Sulfates de soude et de magnésie	46,5
Matières insolubles	31,2

Blanco Encalada.

Nitrate de soude	50,4
Chlorure de sodium	0,3
Sulfates de soude et de magnésie	28,7
Matières insolubles	20,6

Autre échantillon du même district.

Nitrate de soude	36,2
Chlorure de sodium	0,4
Sulfates de soude et de magnésie	22,0
Matières insolubles	41,4

Dans le désert d'Atacama, les teneurs moyennes en nitrate de soude des différents gisements sont les suivantes :

Caliche de	Aguas Blancas	6 à 13 %
«	Pampa de Lavanderos	37
«	Barou	30
«	Descubridora	42
«	Tercera Pampa	13
«	Aguilar	15
«	Aguas Blancas (Pina)	6

Les wagonnets chargés de *caliche* sont amenés aux *ofininas* soit au moyen de locomotives, soit simplement au moyen de mules, suivant la distance qu'ils ont à parcourir depuis le lieu d'exploitation. Le *caliche* est immédiatement passé dans des broyeurs qui le réduisent en fragments de la grosseur du poing. On l'amène à cet état dans les cuves de dissolution où la masse est exactement recouverte d'eau. Les cuves de dissolution peuvent recevoir de 75 à 100 tonnes de matières et fonctionnent généralement par groupes de deux. Au moyen d'un serpentin à vapeur, la température de l'eau est élevée à 120°C. et lorsque la concentration du liquide atteint 110° Twaddle, on le siphone pour l'amener dans les cuves de cristallisation. On introduit une nouvelle quantité d'eau dans la première cuve (cuve de cuisson) et l'on recommence les opérations jusqu'à ce que l'on ne puisse plus obtenir de solutions présentant le dégré voulu de concentration. Cette dernière solution faible est siphonée dans une seconde cuve de cuisson identique à la première, mais dans laquelle on a placé au préalable une nouvelle charge de *caliche*. Pendant ce temps, on procède au nettoyage de la première cuve de cuisson, de manière à la débarrasser des matières insolubles (*ripio*) qui en couvrent le fond.

Pour préparer un nitrate de soude plus pur, la solution bouillante est d'abord envoyée de la cuve de cuisson dans un bac d'attente où se déposent rapidement toutes les matières en suspension. Le liquide clair (*caldo*) est alors envoyé aux cuves de cristallisatiou.

Au début de l'industrie du nitrate de soude, on faisait usage de deux systèmes différents. Le premier, ou système *Paradas* consistait à agiter constamment le *caliche* dans l'eau chaude jusqu'à dissolution complète. On employait comme récipients des chaudières en cuivre. L'autre systèmes était très analogue à celui que nous avons décrit plus haut, mais il a subi des perfectionnements nombreux. La rareté de l'eau dans la région des mines exigeait que l'on tirât tout le parti possible de celle dont on disposait. Quant au premier système, il a été complètement abandonné en raison des frais considérables que nécessitait son bon fonctionnement.

La dissolution de *caliche* est abandonnée dans les cuves de cristallisation pendant trois à quatre jours, ou plutôt jusqu'à ce que les cristaux cessent de se déposer. L'eau mère (*agua vieja* ou *agua madre*) est décantée, et, si l'analyse montre qu'elle est assez riche en iode, on la dirige dans des bacs spéciaux où elle est soumise à un traitement ultérieur. Si, au

contraire, sa teneur en iode est faible, on l'envoie de nouveau à l'une des cuves de cuisson où elle est utilisée à la dissolution d'une nouvelle quantité de *caliche*.

Les cristaux sont placés sur un plan incliné où ils achèvent de s'égoutter. Après séchage à l'air, il ne reste plus qu'à les charger en sacs.

La composition du nitrate ainsi préparé est la suivante :

Nitrate de soude. . . .	94,59	96,45 %
Chlorure de sodium . .	0,95	3,45 —
Humidité	1,90	2,85 —

La composition moyenne est donc :

Nitrate de soude	95,45 %
Chlorure de sodium	1,67 —
Humidité	2,25 —

Ce produit renferme donc 15 à 16 % d'azote nitrique et 35 à 36 % de soude.

La composition du nitrate de soude chimiquement pur est :

Acide nitrique	Oxygène.	47,06	63,53 %
	Azote. .	16,47	
Soude			36,47 —
			100,00 —

Celle du nitrate de potasse chimiquement pur :

Acide nitrique	Oxygène.	39,51	53,37 %
	Azote. .	13.86	
Potasse			46.63 —
			100,00 —

Le nitrate de soude renferme donc 2,61 % d'azote de plus que le nitrate de potasse. A poids égal, sa valeur est donc supérieure comme engrais azoté, aussi bien que comme matière première pour la fabrication de l'acide nitrique.

C'est là un point dont il faut tenir grand compte dans les gisements mixtes de nitrate de soude et de nitrate de potasse. Mais, comme nous l'avons déjà indiqué, les districts chiliens sont très privilégiés à ce point de vue.

Le nitrate de soude, dont nous avons décrit la préparation, est déjà utilisé sur place, dans les *oficinas* mêmes, à la fabrication de la poudre de mine que l'on emploie aux travaux d'excavation. On fabrique cette poudre en mélangeant 52,5 parties de nitrate de soude, 20 parties de soufre et 2,5 parties d'écorce de chêne carbonisée. Dans d'autres *oficinas*, on emploie 70 parties de nitrate de soude, 18 parties de charbon de bois et 12 parties de soufre.

Il nous reste à décrire le traitement de l'*agua vieja* ou eau mère des cristaux de nitrate de soude en vue de l'extraction de l'iode.

L'*agua vieja* est emmagasinée, comme nous l'avons dit, dans une grande cuve d'attente où elle est puisée au fur et à mesure des besoins de la fabrication. On l'amène alors dans de petites cuves pour le traitement au bisulfite de soude.

Ce bisulfite de soude est préparé au moyen de carbonate de soude, lequel est obtenu par un procédé assez original que nous décrirons sommairement.

On mélange intimement 6 parties de nitrate de soude et 1 partie de charbon pulvérisé. On entasse la masse dans un espace fermé au sommet duquel coule un filet d'eau. On allume alors la partie supérieure du mélange qui brûle aussitôt avec un bruit assourdissant. Lorsque la combustion est achevée, on laisse refroidir la masse de carbonate de soude ; puis on la concasse et on la charge dans des cuves où elle est amenée à dissolution. Cette dissolution dégage une grande quantité de chaleur par suite de l'action de l'eau sur le carbonate de soude partiellement caustifié. Après refroidissement, la solution est amenée dans de grands cylindres doublés en plomb où elle est soumise à l'action de l'acide sulfureux produit par un petit four de grillage. En pratique, on opère au moyen d'une série de six cylindres identiques, de manière à réaliser une saturation méthodique. Dans ces conditions, il ne se dégage pas trace de gaz du cylindre de queue. La solution de bisulfite de soude est alors prête pour la précipitation de l'*agua vieja*.

On commence par titrer l'iode dans l'*agua vieja*, de manière à déterminer la proportion de bisulfite nécessaire. Puis on verse lentement le bisulfite dans la liqueur en agitant constamment de façon que le mélange soit aussi parfait que possible.

Après 6 à 8 heures de repos, on décante la liqueur claire qui est traitée par un mélange de bisulfite et de carbonate de soude pour transformer l'acide libre en iodure de sodium. Quant au précipité d'iode brut, on le sublime dans des cornues. Cette opération exige une semaine pour des condenseurs de 300 kilos de capacité et fournit un iode presque chimiquement pur.

Lorsque l'exploitation des gisements de nitrate commença de se développer et que de nouveaux centres industriels se furent créés de plus en plus loin de la côte, la question des transports par voie ferrée s'imposa aussitôt. Les premières concessions du gouvernement péruvien pour l'exploitation de lignes de chemin de fer remontent à 1860. Quoiqu'il en soit, ce n'est que de 1871 à 1874 que les ports d'Iquique et de Pisagua furent reliés aux exploitations de Tamarugal. Les crises de tarifs suivirent bientôt, la compagnie concessionnaire exigeant 1 fr. par tonne et par kilomètre. La conséquence naturelle de ces prétentions excessives fut la création d'une entreprise de transports par charriots attelés de mules, qui réussit à accaparer plus de la moitié du trafic. Malgré les concessions obtenues ultérieurement de la compagnie de chemin de fer par le gouvernement chilien au sujet des prix de transport (environ 0 fr. 50 par tonne et par kilomètre), le système des charriots à mule est encore plus économique et fonctionne régulièrement.

Les gisements de nitrate sont divisés en cinq *comisarias* et chaque *comisaria* est divisée en *cantones* Dans la première *comisaria* se trouvent les cantons de Zapiga, San Francisco, Pampa Negra, Chiquiquiray et Sal de Obispo. La seconde comprend les cantons de Negreiros, Huara et La Pena ; la troisième, les cantons de San Antonio, Yungay, La Novia, Cocina, Argentina, Soledad et Del Sur. La quatrième *comisaria* comprend le district d'Antofagasta, et la cinquième celui de Taltal.

Dans le district de Tarapaca, on compte 125 *ofici-*

nas ou usines, dont 49 établissements privés et 76 appartenant au gouvernement. Mais, à l'heure actuelle, le gouvernemeut chilien vend ses possessions minières, en sorte que l'exploitation du nitrate de soude est appelée à devenir sous peu une industrie purement privée.

Le Congrès chilien a récemment agité la question de savoir si le gouvernement devait accaparer tous les gisements de nitrate et les exploiter à son compte comme un monopole, ou bien au contraire vendre toutes les exploitations qu'il possédait déjà et liquider sa situation industrielle. Un parti très puissant s'était formé pour faire aboutir la première de ces deux solutions. On montra que toutes les entreprises étaient aux mains des étrangers, que le contribuable chilien n'avait aucune chance de jamais recueillir la plus petite parcelle des bénéfices réalisés par l'exploitation, et qu'en fin de compte c'était au gouvernement de renverser l'ordre actuel des choses en se rendant acquéreur de tous les gisements et en les exploitant au mieux des intérêts chiliens. Ces belles intentions se heurtèrent à un argument irrésistible : le manque absolu d'argent. Si bien qu'au lieu d'acheter les usines étrangères, le gouvernement chilien a commencé de vendre les siennes à des syndicats européens au mois de février 1895.

TRAITEMENT ÉCONOMIQUE

DES SOUS-PRODUITS DE LA DISTILLATION DES MATIÈRES AMYLACÉES

PROCÉDÉS DE MM. DONARD ET BOULET

Rapport de M. de Luynes

Depuis l'année 1889, MM. Donard et Boulet se sont occupés du traitement économique et rationnel des sous-produits de la distillation des matières amylacées par le procédé de Dubrunfaut, c'est-à-dire au moyen de la cuisson des grains par les acides.

L'utilisation de ces résidus avait été déjà tentée depuis quelques années ; mais les méthodes employées permettaient aux huiles de se résinifier, fournissaient des produits visqueux et laissaient encore 10 à 12 % d'huile dans les tourteaux. MM. Donard et Boulet ont évité ces inconvénients en opérant la dessiccation des tourteaux dans un vide de 40 millimètres à basse température, ce qui empêche l'oxydation de l'huile et lui conserve ses qualités naturelles. De plus, ils opèrent l'extraction de l'huile au moyen des dissolvants ; ce qui leur permet d'extraire l'huile complètement et d'obtenir des tourteaux épuisés qui ne présentent aucun danger d'incendie.

Depuis un an, la distillerie de M. Boulet, à Bapeaume-lès-Rouen, abandonnant le procédé de Dubrunfaut, a adopté le travail par le malt, perfectionné par l'emploi du formol comme antiseptique. Mais à part quelques détails dans le traitement préparatoire de la matière, MM. Donard et Boulet ont appliqué aux drêches provenant de ce traitement les mêmes procédés qu'aux résidus résultant de la cuisson des graines par les acides. Ils obtiennent alors des drêches comestibles, ne rancissant plus et d'une conservation pour ainsi dire indéfinie et des huiles de très belle qualité, propres à la savonnerie et au graissage. L'huile qui restait dans les drêches, et n'en augmentait pas la valeur d'une manière sensible, a ainsi atteint son maximum de valeur, tandis que le prix de la drêche n'a pas changé.

Les liquides provenant de la filtration des drêches dans les filtres-presses, et qui contiennent une assez grande quantité de matières azotées et de matières minérales, sont concentrées dans un appareil spécial au moyen de la chaleur perdue des foyers. Ils fournissent un liquide concentré, riche en azote et en acide phosphorique, représentant en produits assimilables plusieurs fois son volume de fumier de ferme, et qui entre dans diverses compositions d'engrais.

Les procédés de MM. Donard et Boulet reposent essentiellement sur l'emploi de deux appareils :

1° Un appareil rotatoire à dessécher les matières solides dans le vide ;

2° Un appareil jumeau à déplacement pour l'extraction des matières grasses.

Les vinasses, à la sortie des colonnes à distiller, sont distribuées dans des filtres-presses. La matière solide obtenue qui renferme environ 55 % d'eau est amenée au moyen d'une vis dans une filière, à la sortie de laquelle un couteau mis en mouvement la divise en petits grains de la grosseur voulue qui tombent dans une trémie placée au-dessus de l'appareil à dessécher.

L'*appareil à dessécher* se compose d'un cylindre horizontal en fonte de 2 m. 50 de diamètre sur 2 m. 50 de longueur, représentant à l'intérieur un volume de 12 mètres cubes environ. Il repose sur deux paliers par des tourillons creux qui permettent l'accès de la vapeur de chauffe et l'évacuation de la vapeur d'évaporation. La vapeur de chauffe est reçue dans une chambre à vapeur circulaire verticale que forme la paroi gauche du cylindre. Sur cette paroi sont sertis une série de tubes horizontaux, bouchés à l'autre extrémité, et qui constituent une surface de chauffe de 59 mètres carrés environ. L'appareil est muni des dispositions nécessaires à l'évacuation de l'eau de condensation.

Le tourillon placé à l'autre extrémité du cylindre communique par un tube de fort diamètre avec une pompe à vide à condenseur et à double effet, où se rend la vapeur d'évaporation.

Deux trous d'homme permettent de charger et de vider le cylindre. La charge de drêches humides contenant 55 % d'eau est de 2 500 kilos.

La vitesse de rotation est de trois tours par minute.

En trois heures et demie, l'humidité des drêches est ramenée à 15 %. Ce qui représente un poids de 1 200 kilos d'eau évaporée pendant ce temps.

La pression, pendant le travail, est maintenue à 40 millimètres de mercure.

La dépense en charbon est de 156 kilos par charge.

Cet appareil permet de dessécher, entre les drêches de distillerie par le malt, les drêches de brasserie, les résidus d'amidonnerie, les cossettes de betteraves, de pommes de terre, les tourteaux provenant de l'épuration des eaux d'égoût, du lavage des laines, de l'alumine hydratée, des maïs et des blés mouillés après lavage à l'eau, la dessiccation du sang.

L'hygiène des établissements insalubles trouvera dans cet appareil un auxiliaire pratique et économique dans la dessiccation des matières qui dégagent des odeurs malsaines pendant cette opération.

L'appareil jumeau se compose de deux chaudières de 2 m. 50 de diamètre sur 2 m. 50 de hauteur. Chacune d'elles est surmontée d'un appareil de déplacement ou extracteur de 1 m. 20 de diamètre sur 3 m. 10 de hauteur, dans lequel on place la matière à épuiser. Chaque chaudière est reliée aux extracteurs par un système complet de tuyaux et de robinets qui permettent d'établir ou d'interrompre à volonté l'arrivée de la vapeur ou du dissolvant dans les différentes parties de l'appareil, et de réaliser ainsi l'épuisement méthodique de la matière. Le liquide employé est l'essence de pétrole bouillante de 60° à 100°. Les extracteurs sont munis à leur partie supérieure de puissants serpentins plats qui peuvent recevoir à volonté de l'eau ou de la vapeur.

La chaudière qui contient l'huile et l'essence d'une opération précédente étant chauffée, l'essence distille en abandonnant l'huile, sa vapeur se rend par la colonne montante dans l'extracteur où elle se condense sur le serpentin supérieur pour retomber sous forme d'une pluie chaude, sur la matière à épuiser. Cette essence chargée d'huile est alors recueillie dans l'autre chaudière.

La matière épuisée retient de l'essence dont il faut la débarrasser. Dans ce but, on introduit préalablement dans le fond de la chaudière une couche d'eau qui, tout en épurant l'huile, permet de produire de la vapeur qui traverse la matière épurée et la débarrasse de l'essence. Cette vapeur et l'essence qu'elle entraîne, condensées par leur passage dans un réfrigérant intermédiaire, vont rejoindre dans l'autre chaudière l'huile et l'essence du début de l'opération.

Au moyen de thermomètres, on peut suivre la distillation de l'essence et régler la vapeur de manière que le déplacement des huiles se fasse méthodiquement. On obtient à la fin de l'opération la matière épurée dans l'extracteur et l'eau recouverte d'une couche d'huile dans la chaudière inférieure. La perte en essence ne dépasse pas 1 millième du poids de la matière traitée, soit 43 à 75 grammes par 100 kilogrammes d'essence distillée. Des tronçons de déflegmateurs installés sur les chaudières s'opposent à l'entraînement de l'eau qui pourrait se produire pendant la distillation de l'essence et qui mouillerait la matière à épuiser.

La matière, après épuisement, ne contient plus que des traces d'huile variant de 0 à 0,5 %. La charge d'un extracteur est de 2 200 kilos. La quantité d'essence employée varie entre 2 800 et 3 000 kilos. L'opération dure 9 heures.

Ces procédés permettent d'extraire des matières grasses de toutes provenances.

MM. Donard et Boulet ont traité dans les sept dernières années, depuis 1890, environ 13 millions de kilogrammes de tourteaux de maïs, dont ils ont retiré 3 500 000 kilogrammes d'huile ; accidentellement, ils ont pu produire dans une année 20 000 kilos d'huile de blé, 7 000 kilos d'huile de seigle et plus de 200 000 kilos d'huile de riz. Ces chiffres montrent l'importance des résultats obtenus.

En résumé, MM. Donard et Boulet, en traitant les résidus de distillerie par la méthode qui vient d'être décrite, les utilisent pour la production d'huiles et de matières propres à l'alimentation du bétail. Ils ont ainsi résolu un des problèmes très intéressants qui se rapportent à l'utilisation des résidus de fabrique. Nous avons donc l'honneur de vous proposer, Messieurs, de remercier MM. Donard et Boulet de leur intéressante communication et de voter l'insertion du présent rapport au *Bulletin de la Société* avec les dessins des appareils et la légende explicative.



SUR LA
CONSERVATION DE L'EAU OXYGÉNEE

Par M. Sunder

(Mulhouse, février, mars)

Le rôle curieux que jouent certains corps dans la conservation de l'eau oxygénée m'a engagé à entreprendre quelques essais pour déterminer plus exactement la valeur conservatrice des corps préconisés jusqu'à ce jour.

En poursuivant cette étude, j'ai fait la remarque que l'alcool et l'éther jouissent d'un pouvoir de conservation beaucoup plus puissant de tout autre produit.

L'eau oxygénée servant à mes essais a été préparée en ajoutant par petites quantités du bioxyde de sodium à de l'acide sulfurique dilué et refroidi à la glace, en évitant une réaction alcaline ; j'ai choisi cette méthode, parce qu'actuellement je la considère comme la plus économique.

1° *Influence de différentes substances.* — Eau oxygénée à 5,7 volumes.

TITRE PRIMITIF = 100

	Titre après 12 jours	Titre après 64 jours
1. Sans addition ; à la lumière . .	64,8	26,4
2. » à l'obscurité . .	73,8	31,0
3. Naphtaline cristallisée à 2 % .	78,2	23,1
4. » » 2 % d'une solution alcoolique à 40 %.	95,3	84,7
5. Acide phosphorique 5 % d'une solution à 20 %.	90,7	64,8
6. Alcool 2 %	95,3	85,1

2° *Influence de différentes quantités d'alcool.* — 100 grammes eau oxygénée mise à 102 avec eau ou alcool : titrant 5,2 volumes.

TITRE PRIMITIF = 100

	0 % Alcool	1/4 % Alcool	1/2 % Alcool	3/4 % Alcool	1 % Alcool	2 % Alcool
Après 2 jours .	78,6	93.0	94,1	94,5	95,0	96,2
» 4 » .	61,7	89,9	91,2	91,9	91,9	93,9
» 6 » .	50,3	86,5	89,5	90,5	90,9	91,0
» 14 » .	32,8	76,7	81,2	82,5	83,8	84,5
» 25 » .	20,7	60,3	70,4	73,8	73,8	75,1
» 84 » .	1,3	5,3	28,5	38,1	39,4	48,9

3° *Influence de l'éther.* — 100 grammes eau oxygénée mise à 102 grammes d'une part avec de l'eau, d'autre part avec de l'éther : titre 4,8 volumes.

TITRE PRIMITIF = 100

	Sans éther	Avec éther
Après 11 jours	48,9 %	96.2 %
» 95 »	3,3 %	72,0 %

Conclusion. — Pour conserver l'eau oxygénée, il faut l'additionner d'une petite quantité d'alcool, la garder dans un endroit frais et obscur.

LES MONTRES SEGER

Les montres de Seger sont de petits tétraèdres formés avec un mélange de matières préparées avec soin et constituant un silicate fusible à une température déterminée. En faisant varier la composition du mélange de la montre, M. Seger a pu obtenir une suite de montres fusibles de 30 en 30 degrés, depuis le petit feu de moufle jusqu'aux grands feux les plus violents. La forme particulière de ces montres permet de suivre facilement la marche du feu ; étant très allongées, ces petites pyramides commencent par s'enfléchir au sommet, puis se courbant de plus en plus elles forment un bloc fondu, une fois le point de fusion atteint.

Leur faible prix de revient et leurs petites dimensions, 5 cent. sur 2, permettent d'en placer quelques-unes dans les diverses parties d'un four et de surveiller l'allure de toutes les portions du laboratoire. Dans la pratique, on emploie plusieurs de ces montres à la fois ; on met quelques montres fondant au-dessous de la température voulue, puis la montre correspondant à la cuisson du produit, puis la montre immédiatement supérieure qui sert de témoin. Les montres inférieures, par la rapidité avec laquelle elles tombent, indiquent la marche du feu, la montre témoin doit rester debout, au contraire, montrant que la température nécessaire n'a pas été dépassée. Ces montres qui donnent d'excellents résultats sont employées entr'autres, à la manufacture de Sèvres et à la faïencerie de Montereau. On les trouve chez MM. Poulenc, frères.

COMBUSTIBILITÉ DU TABAC

M. Alexander Cserhati a récemment contredit l'opinion de Nessler, d'après laquelle le tabac renfermant plus de 0,4 % de chlore et moins de 2,5 % de potasse brûlerait mal. Nessler avait d'ailleurs admis que la combustibilité du tabac dépend surtout des proportions respectives de chlore et de potasse qu'il contient.

D'après M. A Cserhati, cette combustibilité varie avec la position des feuilles sur la tige, les feuilles du milieu brûlant en général mieux que les autres. Elle varie également pour les différentes variétés de tabac, même lorsque les conditions de culture sont les mêmes.

Les tabacs de Hongrie sont pour la plupart assez peu combustibles, tant à cause du sol qu'en raison du climat ; l'humidité et la chaleur douce sembleraient plus favorables à la combustibilité qu'un climat sec.

En ce qui concerne le sol de culture, ses propriétés physiques ont une importance considérable. Les fumures de printemps ne semblent pas avoir sur la combustibilité de la feuille l'influence nuisible qu'on leur avait attribuée jusqu'ici.

Parmi les engrais azotés, le sulfate d'ammoniaque peut être considéré comme nuisible, le nitrate de soude comme favorable.

Les engrais phosphatés ne sont généralement pas nuisibles, et parfois même, ils augmentent la combustibilité du tabac.

Quant à la potasse, son effet sur la combustibilité est nul, dans le cas des terrains argileux. La chaux, par contre, aurait un effet très avantageux.

(*Journ. Landw.*)

UN SUBSTITUT DE L'HUILE DE LIN

L'HUILE DE TUNG, OU HUILE DE BOIS DE CHINE

M. Deering a récemment publié les résultats de quelques recherches sur l'huile de tung, entreprises en vue de déterminer si ce produit ne pourrait pas être substitué à l'huile de lin dans la fabrication du linoléum.

L'huile en question, dont les échantillons ont été fournis par Sir Frederick Abel, est un liquide visqueux jaune d'or. Son odeur est celle de l'huile de lin, et sa densité à 30° C. est 0,9405.

C'est un glycéride, donnant par saponification 96,5 % d'acide gras solides et cristallisables à la température ordinaire. La neutralisation de son acidité libre exige 1,18 % d'hydrate de potasse, et la saponification totale en exige 19,12 %. L'huile de lin brute est environ cinq fois moins riche en acide libre ; mais ce point n'a aucune importance au point de vue des applications pratiques. La potasse totale nécessaire à la saponification de l'huile de lin brute varie de 18,8 à 19,1 % d'hydrate. Il y a donc ici concordance avec les résultats fournis par l'huile de tung.

L'absorption de brome est de 98 % (en employant comme diluant le sulfure de carbone sec). Ce chiffre est plus élevé que pour l'huile de lin qui n'absorbe que 94 % de brome au maximum.

Exposée à l'air en couche mince, l'huile de tung se fige en une pellicule solide, blanche et opaque au bout de vingt-quatre heures. Dans les mêmes conditions, l'huile de lin ne se solidifie qu'au bout de soixante heures environ.

On a chauffé à 250° C. 10 grammes d'huile de tung additionnée de 0,5 °/₀ de litharge et 0,5 °/₀ de minium. On n'a observé la formation d'aucune mousse et la teinte de l'huile n'a pas foncé. Dans le mélange toujours maintenu à 250° C., on a dirigé un rapide courant d'air. En un quart d'heure l'huile a pris la consistance d'une gelée. Après refroidissement, le produit se présentait sous l'aspect d'une masse brune semi-fluide et élastique.

Le même mélange a été chauffé à 250° C, mais sans injection d'air. La gelée s'est formée au bout de dix minutes, et l'aspect du produit était le même que précédemment. L'huile pure, non mélangée d'oxydes de plomb, se transforme d'ailleurs en gelée au bout de dix minutes par simple chauffage à 250° C. Mais dans ces conditions, le produit obtenu est moins résistant que les deux précédents.

L'huile de lin chauffée avec les mêmes proportions d'oxyde de plomb et injectée d'air à la température de 250° C. ne fournit au bout d'une demi-heure qu'un liquide épais coloré en brun.

La solidification de l'huile de tung sans injection d'air semble trop rapide pour pouvoir être attribuée à l'oxydation seule. Il semblerait plutôt que, dans ces conditions, le produit se polymérise simplement.

L'opacité de l'huile de tung oxydée ne permet pas l'utilisation de cette substance dans la préparation des vernis ; mais ses autres propriétés semblent en faire un très bon substitut de l'huile de lin dans la fabrication du linoléum.

(*Imper. Inst. Jour.*)

BIBLIOGRAPHIE

L'aluminium : tome II. Alliages, emplois récents, par M. A. Minet. Prix 4 fr. 50.

Cet ouvrage, fait à coups de ciseaux, souvent avec des bouts d'articles parus dans les divers journaux scientifiques, est surtout remarquable par son absence de bibliographie, et pour cause.

L'article Antimoine-Aluminium de M. D. A. Roche, (p. 241), a été entièrement copié, mot pour mot, *sans en citer l'origine*, bien entendu, dans le *Moniteur Scientifique*, p. 269, avril 1893. Les tribunaux ont cependant jugé cette manière de faire et assez durement pour les emprunteurs peu scrupuleux.

Cette absence de bibliographie ne peut être due certainement qu'à l'intervention de l'éditeur, car elle n'existe pas quand il s'agit de renvoyer à des ouvrages parus à la *même librairie*.

Seulement l'auteur manque son but et les lecteurs ne sont pas renseignés.

Ainsi, page 10, on lit ce qui suit : « On doit également à M. Tommasi un procédé de désargentation électrolytique des plombs argentifères. » C'est tout et c'est peu.

Si l'auteur avait renvoyé au Mémoire de M. D. Tommasi, paru dans le n° de septembre 1896 du *Moniteur Scientifique*, et qui, vu son étendue et son importance, a été très demandé, les lecteurs, à défaut d'autre chose, auraient su au moins où s'adresser pour avoir un peu plus de détails.

Tout est dans le même genre. Aussi nous est-il impossible, malgré l'invite du libraire, auquel nous renvoyons son livre, de le recommander à nos lecteurs. Dr G. Q.

Recueil de Procédés de Dosage pour l'analyse des *Combustibles, des Minerais de fer, des Fontes, des Aciers et des Fers*, par G. Arth, professeur de Chimie industrielle à la Faculté des sciences de Nancy. 1 vol. in-8° carré de 313 pages, avec 61 figures et 1 planche hors texte. Prix : 8 fr. (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris).

Ce recueil contient la description des procédés classiques employés pour l'analyse des substances mentionnées dans son titre. Par les subdivisions que l'on y a établies et par le soin que l'on a pris d'indiquer en tête de l'exposé des principales méthodes le principe sur lequel celles-ci reposent, le livre peut convenir aux personnes qui désirent acquérir une idée générale de cette branche de l'analyse appliquée, particulièrement aux jeunes gens qui préparent un examen sur ces matières. En même temps, on y trouvera l'indication des ustensiles spéciaux usités pour certains de ces dosages, avec des détails suffisants pour faciliter l'exécution des analyses, sans qu'il soit nécessaire de recourir aux mémoires originaux. L'auteur a pensé faire œuvre utile en développant spécialement ce qui concerne l'emploi de l'*obus calorimétrique* de M. Mahler, pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles, ce sujet étant encore peu familier, même aux chimistes très experts en d'autres genres d'opérations. En conséquence, le recueil s'adresse également à ceux qui veulent acquérir la pratique du laboratoire. En outre, chaque fois que la chose a été possible, l'auteur a joint à la description des méthodes une appréciation des résultats qu'elles peuvent fournir, en se fondant sur son expérience personnelle ou sur des renseignements sérieux qu'il a pu se procurer.

Nous reviendrons sur cet ouvrage.

Chimie des Matières colorantes artificielles, par A. Seyewetz, chef des travaux à l'Ecole de chimie industrielle de Lyon, et P. Sisley, chimiste-coloriste. Librairie Masson et Cie, Editeurs.

Quatrième Fascicule : Matières colorantes dérivées de la quinoneimide. — A. Indamines et indophénols. — B. Thiazines et thiazones. — C. Oxazines et oxazones. — D. Azines ; *a*) Eurhodols et eurhodines ; *b*) Safranines ; *c*) Indulines ; *d*) Aninoxalines ; *e*) Fluorindines. — Matières colorantes dérivées de l'Indigotine, Oxycétones et Xanthones. Pages 473 à 656. 6 fr.

Le cinquième fascicule, qui paraîtra prochainement, terminera le volume. — On peut souscrire à l'ouvrage complet, au prix de 25 francs, payables de suite. A partir de la publication du cinquième fascicule, ce prix sera porté à 30 francs.

PETITES NOUVELLES

Les élèves de M. L. L. De Koninck ont pris l'initiative d'une manifestation en l'honneur de leur savant professeur, collaborateur du *Moniteur Scientifique*.

M. L. L. De Koninck, dont les travaux sont hautement appréciés à l'étranger, autant qu'en Belgique, a été récemment l'objet de flatteuses distinctions de divers gouvernements et vient d'être nommé Chevalier de l'Ordre de Léopold.

Les élèves de l'Institut pharmaceutique, de l'Ecole des Mines, des Arts et Manufactures et du Doctorat ès Sciences, ont saisi avec empressement cette occasion pour lui donner un témoignage de leur haute estime et de leur respectueuse sympathie.

Les collègues, les amis, les anciens élèves de M. De Koninck seront heureux, nous n'en doutons pas, de rendre hommage de leur côté à son talent et à son caractère et ils tiendront en s'associant à la manifestation qui se prépare, à la rendre plus imposante et plus digne de celui à qui elle s'adresse.

Les listes de souscription doivent être envoyées au trésorier du Comité organisateur, M. Charles Boden à Saint-Nicolas-lez-Liège (Belgique).

Le *Moniteur Scientifique* s'est empressé de s'inscrire pour 20 francs, comme il s'était inscrit pour cinquante francs au monument Lavoisier, sans que sa souscription, quoiqu'une des premières, ait encore figuré effectivement dans la liste publiée. Si les membres de l'Institut, pour des souscriptions de dix et vingt francs, ont eu les honneurs de la publicité individuelle et non globale, c'est une raison de plus pour que la même publicité individuelle soit accordée à ceux qui, dès les premiers jours et en se réunissant, ont apporté plus de 7.000 francs au monument Lavoisier. Nous appelons sur ce point l'attention de l'honorable M. Gauthier-Villars. La publicité donnée est le seul reçu qu'ont à fournir ceux qui se sont donné la peine de recueillir des souscriptions. Cette publicité doit être entière et ne jamais être retardée.

Décoration de M. G. Poulenc.

Nous avons le plaisir d'annoncer à nos lecteurs la nomination de M. Gaston Poulenc, au grade de Chevalier de la légion d'honneur, à l'occasion de l'exposition de Rouen. — Fabricant de produits chimiques à Paris. — Conseiller Prudhomme. — Grand prix exposition 1889. — Membre du Jury aux expositions de Lyon et Bordeaux. — Vice-président d'un Jury de classe à l'Exposition de Rouen.

Depuis de longues années, M. G. Poulenc a pris part à toutes les expositions et grandement contribué à développer l'industrie des produits chimiques à l'étranger.

Au moment où notre collaborateur, M. Gerber, dans sa revue de l'Exposition de Berlin, montre la façon dont nos concurrents s'y prennent pour nous supplanter même chez nous, il est bon que le gouvernement français récompense les industriels, qui non seulement luttent, mais encore l'emportent de haute main, comme M. G. Poulenc a su le faire au grand bénéfice de nos ouvriers.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

CHIMISTE français, diplômé de l'Institut Chimique de Nancy, très versé dans la pratique des laboratoires et très au courant de la fabrication générale des papiers et notamment des papiers couchés, demande situation de chimiste ou de chef de fabrication dans une papeterie française ou étrangère, ou à défaut dans une autre branche de l'Industrie Chimique. Les meilleures références seront présentées. S'adresser au Bureau du Journal. C. N.

CHIMISTE roumain diplômé, élève du professeur Emile Fischer, très versé dans l'analyse et l'électrochimie, cherche une occupation dans laboratoire ou fabrique de produits chimiques. J. A. 25. Bureaux du journal.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

SCIENCE PURE ET SCIENCE APPLIQUÉE

Par **M. Charles Lauth.**

(*Extrait de la Revue Scientifique*).

Les Expositions industrielles qui ont eu lieu dans ces dernières années ont été, comme d'habitude, suivies de la publication de rapports officiels sur les progrès réalisés dans les diverses branches de l'activité humaine. L'étude des industries chimiques a été l'objet de travaux considérables, rédigés par des savants distingués ; ces rapports, remplis de considérations économiques de la plus haute valeur, constituent des documents, précieux, auxquels il me semble qu'on n'ait pas attaché l'importance et l'attention qu'ils méritent à tous égards. Il me paraît utile de rappeler les conclusions qui en découlent : bien que mes observations s'appliquent spécialement au sujet qui m'est le plus familier, l'industrie des matières colorantes artificielles, elles s'étendent également aux autres industries chimiques ; elles se rattachent, comme on le verra, à des questions d'un intérêt général, l'enseignement de la chimie en France.

Les rapports dont il est question sont loin d'être rassurants pour l'avenir de notre industrie nationale.

Comme rien n'est plus probant et ne frappe mieux l'esprit que les chiffres, je mettrai en regard le total attribué par les documents officiels à la production française et à la production étrangère, d'abord en 1878, puis en 1896, c'est-à-dire à vingt années d'intervalle.

En 1878 (1), l'Allemagne produisait 50 à 60 millions de francs de matières colorantes tirées du goudron de houille ; l'Angleterre environ 10 millions, la Suisse 7 millions, l'Autriche 4 millions et la France 4 à 5 millions.

La production actuelle des dérivés du goudron de houille (2) est de 125 millions de francs, répartis de la façon suivante :

Allemagne.	90	millions.
Suisse	16	—
France	8-10	—
Angleterre.	8-9	—

Or il convient de remarquer que la progression dans la valeur totale des matières fabriquées est loin de correspondre à celle des quantités de ces matières ; car les prix actuels ont considérablement baissé et n'atteignent plus que les quatre dixièmes des cours de 1878.

Retenons ces deux chiffres : l'Allemagne produisait en 1878, 50 millions ; elle en produit aujourd'hui, 90 ; si les prix, s'étaient maintenus au taux de 1878, ce chiffre représenterait plus de 200 millions.

La production de la France, qui en 1878 était de 4 à 5 millions, est aujourd'hui de 8 à 10 millions (dans lesquels je comprends la part importante qui revient aux manufacturiers allemands établis en France). Elle s'est augmentée de 4 à 5 millions, celle des Allemands de 40 !

Une telle déchéance dans notre pays, qui a été naguère à la tête de l'industrie dont il s'agit, mérite, semble-t-il, de fixer l'attention : il convient d'en rechercher les causes et, si possible, de remédier à une aussi lamentable situation.

Je demande la permission d'extraire du rapport que j'ai été chargé de rédiger à l'occasion de l'Exposition de 1878 les considérations que je présentais à ce sujet, non pour me donner la triste satisfaction de montrer combien elles étaient justes, mais pour rechercher si elles sont encore vraies aujourd'hui et étudier le parti qu'on en pourrait tirer. On verra d'ailleurs que je suis d'accord avec les savants qui ont traité depuis les mêmes questions.

... Nous ne saurions, après les preuves éclatantes de vitalité que notre pays a données depuis 1870 douter de l'énergie de nos manufacturiers ; mais il serait puéril de méconnaître que plusieurs de nos industries souffrent cruellement, et que si, dans diverses circonstances, la France a montré une puissante initiative et une sagacité réelle dans les recherches, la dernière période décennale lui a été peu favorable. Ce malaise que nous signalons tient à plusieurs causes : les unes, purement matérielles, proviennent des charges écrasantes qui frappent notre pays ; d'autres, plus profondes, sont inhérentes à l'état actuel de notre législation sur les brevets d'invention et au développement insuffisant donné en France aux études scientifiques...

... L'Exposition de 1878 a montré que, sur certains points considérés naguère comme invulnérables, nos industries nationales sont sérieusement battues en brèche par la concurrence étrangère. En ce qui concerne les arts chimiques, nous considérons le danger comme très grave ; il est d'autant plus redoutable que le mal n'est pas superficiel ; il tient à une cause profonde et radicale.

Il doit être hors de doute pour tous ceux qui ont examiné les produits de la classe 47, que si la France y est représentée d'une façon digne d'elle, les autres pays ont fait depuis ces dernières années des progrès considérables ; que dans certaines branches de nos industries chimiques nous sommes dépassés, et que l'ensemble des expositions étrangères dénote une vitalité, une ardeur de recherches, une série de travaux suivis de succès, qu'on ne trouve pas chez nous au même degré. Et lorsqu'après avoir admiré les découvertes des chimistes et des savants anglais, autrichiens, suisses, on se rappelle que l'Allemagne n'était point représentée dans cette lutte internationale où elle aurait incontestablement tenu un des premiers rangs, on a lieu d'être préoccupé de l'avenir qui nous est réservé et de se demander, par suite, si la France fait tout ce qu'elle devrait pour conserver sa supériorité.

Les exemples ne manquent pas pour prouver jusqu'à l'évidence que nous sommes sérieusement menacés : le procédé dit à l'*ammoniaque* pour la fabrication de la soude est devenu pratique entre des

(1) Rapport sur l'Exposition de 1878, classe 47, p 155.
(2) Rapports de M. Jaubert et de M. de la Harpe sur l'Exposition de Genève, 1896.

mains étrangères ; la régénération du bioxyde de manganèse est due à un chimiste anglais, et ces deux découvertes capitales bouleversent notre grande industrie chimique.

La fabrication de l'alizarine artificielle, réalisée en Allemagne, a ruiné les producteurs français de garance ; les progrès incessants que font nos concurrents étrangers dans la préparation des couleurs dérivées de l'aniline sont une menace de tous les jours pour les quelques maisons françaises qui exploitent cette industrie.

On ne saurait insister assez sur cette situation parce que le patriotisme consiste, non à méconnaître les fautes, mais à les corriger. Elle provient, à notre avis, d'une seule cause : le manque de chimistes.

Cette affirmation peut paraître surprenante à ceux qui savent qu'il existe au moins 25 laboratoires de chimie à Paris ; elle peut paraître téméraire aux maîtres qui dirigent ces laboratoires. Mais les laboratoires de Paris ne sont pas des *laboratoires d'enseignement... Ils sont excellents pour ceux qui savent, et insuffisants pour ceux qui veulent apprendre...* De là, la nécessité impérieuse d'une *Ecole nationale de chimie.*

C'est à l'insuffisance de notre enseignement que doit donc être attribué dans l'esprit du rapporteur de 1878 l'état d'infériorité de notre industrie. Il y a eu, depuis cette époque, des progrès réalisés : si l'État n'a pu créer l'École qui était réclamée, la ville de Paris a généreusement contribué à combler cette lacune par la fondation de l'École municipale de physique et de chimie industrielles. Sous l'habile direction de M. Schutzenberger (de l'Institut), elle a déjà donné des résultats excellents ; grâce à la compétence et à l'autorité de ses professeurs, elle jouit d'une réputation de plus en plus étendue. Depuis, l'État lui-même a créé les laboratoires de chimie de la Faculté des sciences de Lyon (1883), les instituts chimiques de Nancy (1890) et de Lille (1893) ; enfin, il y a quelques jours, un enseignement pratique de la chimie a été inauguré à la Sorbonne sous la direction de M. Friedel (de l'Institut).

Espérons que ce mouvement s'accentuera et que nous le verrons se développer dans chaque centre universitaire ; espérons aussi que la direction donnée à ces établissements sera telle que l'esprit de recherche y soit excité, que la connaissance des applications industrielles n'y soit pas reléguée au dernier plan, que les méthodes d'investigations y soient vulgarisées comme elles le sont ailleurs ; il ne s'agit pas seulement, en effet, de créer des laboratoires de chimie, il faut y introduire de bons procédés d'enseignement . . . .

Condensons maintenant la pensée de tous ceux qui ont traité la question que nous étudions ; nous arrivons aux conclusions suivantes : le nombre des chimistes est insuffisant en France ; la direction de leurs études ne les met pas à même de rendre à l'industrie les services que les jeunes savants étrangers lui rendent si largement.

Sur le premier point, nous avons vu que les pouvoirs publics se sont émus de cette situation et qu'ils ont créé un certain nombre de laboratoires d'enseignement : nous ne pouvons qu'applaudir à cette initiative généreuse.

Examinons le second point.

La tournure d'esprit des maîtres de la science française diffère essentiellement de celle des savants allemands : ces derniers s'intéressent avec passion aux choses de l'industrie ; ils en connaissent les besoins, ils en ont étudié avec curiosité les méthodes et les procédés ; leur instruction sur ce point est si parfaite que dans un fait scientifique ils entrevoient immédiatement, sans en faire l'objet d'une recherche spéciale, les applications qui pourront en résulter. L'intérêt qu'ils portent au développement de l'industrie leur fait rechercher et apprécier la société des manufacturiers, les met en contact, en relations suivies avec les chefs des grandes usines ; ceux-ci les tiennent au courant de leurs besoins ; ils leur livrent avec empressement les produits qu'ils découvrent ; l'étude en est poursuivie dans les laboratoires des savants et fournit à leurs élèves l'objet de thèses ou d'autres travaux scientifiques ; se soutenant ainsi mutuellement, la science et l'industrie progressent avec une intensité et une rapidité dont nous n'aurions pas d'idée en France, si les innombrables publications et brevets d'invention que chaque jour fait éclore ne nous apportaient la preuve indéniable d'une activité incessante. Cette estime mutuelle, cette intimité, sont pour les savants comme pour les industriels la source d'avantages inappréciables.

Il est presque cruel de dire qu'il n'en est pas ainsi en France : les savants français sont devenus étrangers aux progrès de nos industries ; on pourrait dire qu'ils s'en désintéressent.

Il me sera permis de dire qu'il n'en a pas toujours été ainsi en France ; il suffit de rappeler les noms de Thénard, Dumas, Chevreul, Pelouze, Balard, Sainte-Claire Deville, etc., qui ont rendu de grands services à nos industries et n'ont pas dédaigné de faire breveter leurs découvertes susceptibles d'applications pratiques, pour constater qu'à d'autres moments les esprits les plus élevés et les plus philosophiques ont compris autrement leur rôle d'initiateurs.

Faut-il ajouter que le savant le plus éminent de notre époque, celui dont la perte récente a été considérée à juste titre comme un deuil national, Pasteur, a illustré son nom par des travaux d'un caractère essentiellement pratique. On dira qu'ils étaient dirigés par des vues théoriques et que c'est la seule poursuite de la vérité scientifique qui l'a guidé et conduit aux découvertes qui ont transformé tant d'industries. Assurément ; mais en est-il donc autrement pour les recherches qui font l'objet de cette discussion ? Pense-t-on, pour limiter nos observations aux travaux des savants étrangers, que la synthèse de l'alizarine qui a bouleversé une de nos industries nationales, ne soit pas le résultat de recherches théoriques, que la préparation artificielle de l'indigotine n'ait pas été précédée d'études approfondies

où la science la plus raffinée s'allie aux conceptions les plus délicates ?

Il en est ainsi de toutes les découvertes auxquelles nous avons assisté depuis un quart de siècle : elles sont toutes la conséquence d'observations savantes et minutieuses ; c'est fermer les yeux à l'évidence que de les confondre avec le résultat heureux d'essaits faits au hasard. Qui, parmi ces esprits chagrins, sait la somme d'études, de méditations, d'expériences qu'a entraînée la moindre d'entre ces découvertes ?

N'est-ce pas une chose surprenante de voir, chez nous, mettre à un niveau inférieur les recherches qui ont pour conséquence une application pratique ?

Il y a là un malentendu auquel il serait temps de mettre fin, car les conséquences en sont déplorables : il ne faut pas oublier, en effet, que si nos maîtres les plus illustres se désintéressent d'une des branches les plus fécondes de la chimie, ils entraînent à leur suite la jeunesse qui fréquente leurs cours ou leurs laboratoires, et qui enchérit encore sur l'exclusivisme de leurs maîtres, au grand dol de nos industries délaissées.

PROCÉDÉS DE TRAITEMENT

DES ORDURES MÉNAGÈRES A PHILADELPHIE ET A NEW-YORK LEUR APPLICATION AU TRAITEMENT DES ORDURES MÉNAGÈRES DE LA VILLE DE PARIS

Par **M. Ach. Livache,** ingénieur civil des Mines
(*Bull. Société d'Encouragement,* p. 172, 1897)
(*Suite et fin*) (1).

Application des procédés américains au traitement des ordures ménagères de la ville de Paris. — En dehors d'essais très limités, et, en particulier, de celui exécuté par la ville de Paris à l'usine du pavage en bois, où l'on a installé l'incinération d'une petite quantité d'ordures ménagères ou *Gadoue* avec utilisation de la chaleur produite, on peut dire que l'on a eu surtout en vue l'utilisation agricole de la gadoue verte, conformément aux conclusions du rapport de MM. du Mesnil et Journet, au Congrès d'hygiène de 1889 : « l'emploi pour l'agriculture est le système qui prévaudra avec raison, qui pourra être étendu, soit par des abaissements de tarif, soit par des exploitations spéciales comme celle dont nous avons vu l'application en Champagne... »

Mais les exploitations spéciales sont très limitées ; on ne peut guère citer que les plaines de la Crau et les terrains très perméables de la Champagne. Pour mettre en culture la Crau, il était nécessaire de procurer au sol une matière formant feutrage afin d'atténuer son excessive perméabilité. On y a réussi, sous l'habile direction de M. de Montricher, en y transportant les produits de nettoiement de la ville de Marseille, mais en les enrichissant fortement par le mélange de matières de vidange. En tous cas, cette question n'intéressait pas la ville de Paris.

(1) Voir *Mercure Scientifique,* mai 1897, p. 67.

Pour les terrains de la Champagne, au contraire, on espérait qu'avec des abaissements suffisants des tarifs des chemins de fer, on aurait un débouché très important pour la gadoue collectée à Paris. Un essai fut tenté par M. André, ingénieur de la ville de Paris, à Avize, près Epernay, et, au début, cet essai semblait réussir ; en effet, en 1881, la demande de gadoue s'était élevée à 2 600 tonnes par an ; mais en 1888, elle était déjà tombée à 1 300 tonnes.

Pour nous, nous ne croyons pas que l'utilisation directe de la gadoue *verte* puisse être avantageuse pour la culture, telle qu'on est obligé de la pratiquer aujourd'hui, dès qu'il faudra la transporter à une certaine distance. En effet, quelque faibles que puissent devenir les tarifs pour le transport par chemin de fer, la gadoue ne pourra lutter avec les engrais chimiques qui s'emploient sous un faible volume et sont composés de substances très rapidement assimilables, répondant, par suite, aux méthodes actuelles de culture intensive. C'est ce que nous chercherons d'abord à démontrer.

Lorsque l'on emploie la gadoue verte, les cultivateurs des environs de Paris comptent 80 tonnes par hectare (Rapport de MM. du Mesnil et Journet).

D'après les analyses de MM. Müntz et Ant. Ch. Girard, la composition de la gadoue verte de Paris est la suivante :

Pierres, verres, porcelaines, etc.	83 kg	par tonne
Eau	376	—
Matières organiques	155	—
Matières minérales	386	—
	1 000	—

Et ces 1 000 kilos de gadoue verte contiennent, comme principes utiles :

Azote	3,8 kg.
Acide phosphorique	4,1 —
Potasse	4,2 —

Lorsque le cultivateur emploie 80 tonnes de gadoue par hectare, il introduit donc dans cet hectare :

Pierres, verres, porcelaine, etc.	6 640 kg
Eau	30 080 —
Matières organiques	12 400 —
Matières minérales	30 880 —
	80 000 —

Contenant	Azote	304 kg
	Acide phosphorique	328 —
	Potasse	336 —

Si, au contraire, le cultivateur emploie des engrais chimiques composés, il peut les mettre à la dose moyenne de 700 kilos par hectare, la composition en azote nitrique, azote ammoniacal, acide phosphorique et potasse variant suivant le genre de culture. Ces engrais chimiques sont choisis de manière à compléter la quantité des composés utiles (acide phosphorique, azote et potasse) déjà contenus dans le sol ou introduits par le fumier de ferme dont dispose le cultivateur de manière à avoir le total indispensable à une culture déterminée.

La gadoue se vend au minimum 0 fr. 50 la tonne, ce qui représente, avant tout transport, une dépense de 40 francs par hectare. Les engrais chimiques se vendent à des prix compris entre 10 fr. 50 et 20 francs

les 100 kilos (sauf les superphosphates coûtant de 6 fr. 50 à 8 francs), ce qui, en prenant le chiffre maximum de 20 francs, représente, avant tout transport, une dépense de 20 × 7 = 140 francs par hectare. C'est donc sur la différence des deux prix : 140 — 40 = 100 francs, que nous devons prendre les frais de transport de la gadoue comprenant : le chargement en wagons à la gare de départ, le transport sur la voie ferrée, le déchargement à la gare d'arrivée, et, enfin, le transport au champ où doit se faire son utilisation.

Dans les diverses études publiées sur cette question, on ne se préoccupe, le plus souvent, que du prix de transport sur la voie ferrée, et les desiderata se limitent à réclamer un abaissement des tarifs ; les autres frais sont cependant très importants, comme il est facile de l'établir. Faisons, en effet, le calcul pour 80 tonnes de gadoue devant être transportées sur 1 hectare de culture *situé seulement à 1 kilomètre* de la gare d'arrivée.

Chargement des wagons à la gare de départ. — D'après les tarifs spéciaux, le chargement doit se faire la voiture amenée au bord du wagon. Dans ces conditions, un ouvrier peut faire le chargement de 3 mètres cubes par heure, correspondant à 2 400 kilos, et comme, dans les grandes villes, l'ouvrier est payé à l'heure, soit 0 fr. 50, le chargement de 1 000 kilos reviendra à 0 fr 208, soit 16 fr. 64 pour le chargement des 80 tonnes.

Déchargement des wagons à la gare d'arrivée. — Le déchargement sera fait dans les mêmes conditions que le chargement, mais avec des ouvriers agricoles payés seulement 0 fr. 30 l'heure ; le déchargement de 1 000 kilos reviendra à 0 fr. 125, soit 10 francs pour décharger les 80 tonnes.

Coût du transport de la gare d'arrivée à un champ situé à 1 kilomètre. — L'emploi de tombereaux culbutants est tout indiqué pour ce travail, afin d'éviter un autre déchargement coûteux.

Or, on admet qu'un tombereau à deux chevaux (1), ne pourra transporter que 2,5 mètres cubes au maximum, soit 2000 kilogs de gadoue (1 mètre cube représentant 800 kilogs de gadoue verte). Dans ces conditions, le tombereau pourra effectuer un voyage à l'heure. Si l'on compte, d'après les prix payés à la campagne, douze francs pour un tombereau à deux chevaux et son conducteur pour onze heures de travail, le calcul montre que le transport de 2000 kilogs coûtera 1 fr.09, soit 0 fr. 545 par tonne, ce qui donne 43 fr. 60 pour le transport des quatre-vingts tonnes à un kilomètre de la gare d'arrivée. Ce prix doit encore être majoré, car, pour enlever quatre-vingts tonnes, il faudrait trois tombereaux et demi travaillant pendant onze heures, donc, dans la pratique, il faudra compter l'emploi de quatre tombereaux pour enlever les quatre-vingts tonnes en onze heures, ce qui correspond sensiblement au délai accordé par les compagnies. Le prix précédent doit donc être majoré de 4/3, 5, ce qui donne 0 fr. 545 × 1,14 = 0 fr. 621, ou 49 fr. 68 pour le transport de quatre-vingts tonnes à 1 kilomètre seulement de la gare d'arrivée.

(1) Devant manœuvrer dans des chemins souvent défoncés et dans des terres labourées.

En récapitulant ces frais dont, nous le répétons, on ne se préoccupe pas suffisamment, on voit qu'ils s'élèvent à :

	P. 80 tonnes
Chargement des wagons à la gare de départ . .	16 fr. 64
Déchargement des wagons à la gare d'arrivée . .	10 fr. 00
Transport de la gare d'arrivée à une distance de 1 kilomètre	49 fr. 68
Soit. . . .	76 fr. 32

Si l'on faisait le même calcul pour 700 kilogs d'engrais chimique, on trouverait que les frais s'élèveraient seulement à 0 fr. 95, en supposant que l'on fasse venir les engrais du même point de départ.

Transport par chemin de fer. — Si, des 100 francs qui représentaient la somme que nous pouvions consacrer aux diverses manipulations et au transport de quatre-vingts tonnes de gadoue sans dépasser les frais nécessités pour le transport de la quantité d'engrais chimique suffisante pour la fumure d'un hectare, nous retranchons cette somme de 76 fr. 32, il ne nous reste, pour les frais pouvant être consacrés au transport par chemin de fer, que la somme de 100 — 76, 32 = 23 fr. 68, qui devra être majorée de 0 fr.95 représentant les frais de manipulation de l'engrais chimique. On disposera donc de 23, 68 + 0, 95 = 25 fr. 63.

D'après les tarifs actuels, le prix de transport, par tonne, par kilomètre et suivant les compagnies, est :

De 0 km. à 25 km.	0 fr. 08 à 0 fr. 04	pour la gadoue	
De 25 — 100 —	0 fr. 04 à 0 fr. 02	—	
De 100 — 200 —	0 fr. 02	—	
	0 fr. 08 à 0 fr. 045	pour les engrais chimiques	
	0 fr. 04 à 0 fr. 02	—	—
	0 fr. 035 à 0 fr. 025	—	—

Si nous faisons les calculs en prenant les prix minima pour le transport de la gadoue et les prix maxima pour le transport des engrais chimiques, nous verrons que :

A 25 km.	(à 0 fr. 04	pour 1 km. et	1 tonne)
A 25 —	(à 0 fr. 08	—	—
A 30 —	(à 0 fr. 02	—	—
A 30 —	(à 0 fr. 04	—	—
A 35 —	(à 0 fr. 02	—	—
A 35 —	(à 0 fr. 835	—	—

Les 80 tonnes de gadoue auront payé	80 fr. »»
Les 700 kg. d'engrais chimiques .	1 fr. 40
Les 80 tonnes de gadoue. . . .	48 fr. »»
Les 700 kg. d'engrais chimiques .	0 fr. 84
Les 80 tonnes de gadoue. . . .	56 fr. »»
Les 700 kg. d'engrais chimiques .	8 fr. 857

On voit donc, qu'avec les tarifs les plus bas, les gadoues ne pourront lutter avec les engrais chimiques, puisque la différence des prix des deux transports dépasse immédiatement la somme dont nous pouvions disposer, soit 24 fr. 63.

Admettons cependant que les compagnies aillent jusqu'à réduire les frais de transport à un chiffre insignifiant, soit à 0 fr. 005 par tonne et par kilomètre ; dans ces conditions :

A 25 km.	les 80	tonnes de	gadoue	auraient	payé	10 fr. 00
A 50	—	80	—	—	—	20 fr. 00
A 60	—	80	—	—	—	24 fr. 00
A 61	—	80	—	—	—	24 fr. 63
A 65	—	80	—	—	—	26 fr. 00

On voit de suite combien serait limité le cercle dans lequel le cultivateur aurait avantage à employer la gadoue verte de préférence aux engrais chimiques, puisque son rayon ne dépasserait pas 61 kilomètres et que l'on devrait se borner aux terrains dont la distance à la gare d'arrivée n'excède pas 1 kilomètre. Et, encore, faut-il tenir compte de ce fait que le transport de quatre-vingts tonnes de gadoue exige huit wagons et que les compagnies devraient créer un matériel important ne leur procurant qu'un bénéfice insignifiant, et ne devant être utilisé qu'à certaines époques de l'année.

On transporte cependant une certaine quantité de gadoue verte par chemin de fer (1). Dans le rapport déjà cité de MM. du Mesnil et Journet, on voit, en effet, qu'en 1888, les chemins de fer ont transporté 200.000 mètres cubes de gadoue verte, sur les 900.000 mètres cubes produits par la ville de Paris, soit pour les divers réseaux : Orléans, 63.000 ; Nord, 32.000 ; Ouest, 73.000 ; Est, 14.000 ; P. L. M., 31.000. Le rapport ajoute que, comme il est admis que la fumure à l'hectare ne doit pas dépasser 300 francs, et que la gadoue est vendue environ 0 fr. 50 la tonne, il en résulte que le transport de la gadoue ne peut dépasser les régions pour lesquelles le transport coûterait plus de 2 fr. 50 le mètre cube ou 3 francs la tonne. Mais il faut déduire les frais de chargement, de déchargement et de transport, à 1 kilomètre par exemple, soit 0 fr. 954 par tonne, il reste donc, pour le parcours par voie ferrée, 3 — 0,954 = 2 fr. 046. Ce qui, à 0 fr. 02 par kilomètre et par tonne, ne représente jamais que 102 kilomètres. Or, trouvera-t-on beaucoup de cultivateurs consentant à dépenser, plusieurs années de suite, la somme de 300 francs à l'hectare pour fumer avec de la gadoue verte, en dehors de certaines conditions spéciales : prix d'achat exceptionnellement faible, culture maraîchère, exploitations spéciales, transport sans transbordement ou avec des voitures de la ferme n'ayant pas d'emploi plus urgent, etc ? Nous ne le pensons pas ; du reste, la ville de Paris devrait encore aviser à se débarrasser de 700.000 mètres de gadoue par année.

D'après ces diverses considérations, notre conclusion est que, si la gadoue verte peut être transportée avantageusement, mais uniquement par tombereaux, chez les cultivateurs établis dans un rayon assez faible autour de Paris, et en particulier chez ceux s'occupant de cultures spéciales, le transport par chemin de fer, avec les frais accessoires qu'il comporte, sera toujours trop coûteux pour pouvoir réussir pratiquement dès que la distance sera un peu élevée.

Inconvénients résultant de l'emploi de la gadoue. — On doit également tenir compte des inconvénients que peut présenter l'emploi de la gadoue.

(1) Le transport par bateau est très faible ; pour 1896, il ne s'est élevé qu'à 29.973 tonnes.

En premier lieu, il y a l'introduction de toutes ces matières : pierres, verre, porcelaine, etc., qui ne représentent pas moins de 6.640 kilos par hectare. Un agriculteur soucieux de ses intérêts y regardera à deux fois avant de répéter une semblable opération.

En second lieu, si l'on veut mettre la gadoue non sur des sols de labour, mais sur des prairies destinées à être pâturées, Claës et Maens ont montré que :

1° Les débris de verre blessent les animaux ;

2° Les papiers enduits de céruse, de vert de Scheele, etc., peuvent les empoisonner, et ils en citent des exemples ;

3° Les viandes pourries peuvent les rendre malades et les tuer.

Enfin, lorsqu'on étend la gadoue à proximité des villes, on voit aussitôt les chiffonniers se hâter d'en retirer les linges, tissus, etc., de provenance plus que suspecte, et les faire rentrer en circulation sans aucune désinfection ; c'est, en particulier, un fait que l'on constate aux environs de Paris.

Avantages résultant de l'emploi de la gadoue. — Par contre, on peut soutenir que, dans certains sols, la gadoue joue un rôle important, se rapprochant de celui du fumier, en apportant l'humus nécessaire. Comme le disait M. Grandeau (*Revue agronomique. 1er septembre 1896*) : « La fécondité de la terre est liée aussi à la constitution physique de la couche arable. Tous les bons praticiens savent cela. Or, la présence, dans le sol, d'une certaine quantité de matière organique : détritus de végétaux ou résidu de l'alimentation des animaux, joue un rôle considérable dans l'ameublissement du sol, dans sa faculté de conserver une humidité favorable à la végétation, dans l'état de cohésion ».

Mais, afin que la gadoue jouât ce rôle, il ne faudrait pas être obligé, pour introduire 12,400 kilos de matière organique à l'hectare, d'introduire, en même temps, 6,640 kilos de pierres, verre, porcelaine, etc., et de transporter, à des conditions très onéreuses, 30,880 kilos d'eau ; en agissant ainsi, on perd la majeure partie des avantages que présente le produit.

C'est ici que se montre l'avantage du système d'utilisation que l'on applique à Philadelphie, et que l'on a récemment introduit à New-York.

APPLICATION, A LA GADOUE DE PARIS, DU TRAITEMENT PAR LA VAPEUR SOUS PRESSION EMPLOYÉ A PHILADELPHIE ET A NEW-YORK

Après l'action de la vapeur sous pression dans les digesteurs, et au sortir des dessicateurs, la matière organique s'est transformée en une matière brune, ayant subi un commencement de désorganisation, se pulvérisant facilement, et pouvant être assez facilement séparée des débris étrangers par des tamisages successifs. Outre l'assimilation plus grande des éléments fertilisants que la gadoue contient, on a une substance riche en matière organique, qui occupe un volume relativement faible par suite de la séparation de la majeure partie des matières grossières et grâce à la dessication. Le transport en devient facile, car son faible volume compense le prix plus élevé que

peut atteindre cette matière, les dangers pour la santé publique et pour les animaux sont supprimés, et, enfin, la matière, au sortir de l'usine, peut être emmaganisée sans aucun inconvénient, tandis que la gadoue verte, abandonnée à la fermentation sur les champs jusqu'à l'époque où elle doit être utilisée, est une cause d'odeurs infectes.

Appliquons à la gadoue de Paris les mêmes calculs que ceux faits pour le garbage de Philadelphie :

Azote.	0,38 %
Acide phosphorique.	0,41 —
Potasse	0,42 —

Partie séchée ou tankage qu'on obtiendrait après traitement par la vapeur, soit 12,5 p. 100.

D'après la composition de la gadoue de Paris	D'après les analyses de la matière sèche obtenue à Philadelphie
3,04 %	2,63 %
3,28 —	2,40 —
3,36 —	0,80 —

Mais il est probable que, avec la gadoue de Paris, on aurait des chiffres moins élevés, se rapprochant des chiffres obtenus à Philadelphie, vu la dissolution de certains éléments et, en particulier, des sels potassiques, d'autant plus que la gadoue de Paris renferme une certaine quantité de cendres qui, en Amérique, ne sont pas mélangées au garbage.

Prenons simplement la composition du tankage de Philadelphie, qui met le prix de la tonne à 40 fr. 96 au minimum : la production de gadoue, à Paris, étant de 720,000 tonnes par an, on aurait 90,000 tonnes de gadoue sèche, soit 12,5 % de la gadoue verte, représentant une somme de 2,360,196 francs.

De plus, quoique les analyses publiées ne donnent pas la teneur de la gadoue en matière grasse, rien ne s'oppose à ce qu'on adopte une teneur de 1 %, sans aller jusqu'au chiffre minimum de 2,5 donné pour le garbage américain, et qui, à Paris, doit être diminué par suite de l'enlèvement par les chiffonniers, des os présentant une valeur marchande. Dans ces conditions, la matière grasse que l'on pourrait retirer annuellement des 720,000 tonnes de gadoue, ne s'élèverait pas à moins de 7,200 tonnes. Or, d'après un article du *New England Farmer* de Boston, l'usine de Philadelphie vendrait facilement cette matière grasse 0 fr. 30 le kilo, et ce chiffre, qui, après épuration, monte à 0 fr. 60, m'a été confirmé par la direction de l'usine de Philadelphie.

Les 900,000 mètres cubes de gadoue de Paris, représentant 720,000 tonnes par an, donneraient donc, après traitement :

90 000 tonnes de gadoue sèche représentant .	3,942,000 fr. (1)
7 200 tonnes de matière grasse à 0 fr. 30 le kg.	2,160,000 fr.
Ou au total. .	6,102,000 fr.

Et, à dessein, nous avons adopté des rendements bien inférieurs à ceux obtenus depuis trois ans à l'usine de Philadelphie.

(1) Se reporter au calcul établi page 69 de la précédente livraison. Azote : 2,63 % qui, à 1,24, représente 3 fr 26 (au lieu de 2 fr. 976). D'où, pour le total : 4 fr. 391 ou 43 fr. 91 (au lieu de 40 fr. 96).

CONCLUSIONS

1° Le transport de la gadoue verte par voie ferrée semble trop coûteux pour que celle-ci puisse être employée de préférence aux engrais chimiques.

2° L'utilisation de la gadoue verte présente de nombreux inconvénients dus, soit aux débris de toutes sortes qu'elle contient, soit à la présence de substances pouvant être nuisibles au point de vue de l'hygiène ou dangereuses pour les animaux.

3° L'utilisation de la gadoue ne se faisant qu'à l'automne et au printemps, on est dans l'obligation d'établir des dépôts qui répandent au loin des odeurs infectes.

4° Le traitement journalier et régulier de la gadoue s'impose.

5° Si l'incinération, faite dans des conditions rationnelles donnant la combustion complète et supprimant tout dégagement odorant, est un procédé qui peut rendre de grands services à des villes de peu d'importance, ne pouvant faire les frais d'installations coûteuses, par contre, le traitement en vue de la récupération ou de l'emploi agricole de la majeure partie des substances utilisables que la gadoue renferme doit être la règle pour les grandes villes, et pour Paris en particulier.

6° Il est à souhaiter, en présence des résultats remarquables obtenus dans plusieurs villes importantes des États-Unis, que la ville de Paris suive l'exemple que vient de donner la ville de New-York, et que, soit en instituant un concours, soit en étudiant les procédés actuellement sortis de la période d'essai, elle prenne une décision lui permettant de se débarrasser *chaque jour* de toutes les ordures ménagères produites, en tirant parti, aussi complètement que possible, des principes utiles qui y sont contenus et qui ont une valeur importante.

LE CUIVRE DES HUITRES

M. W. Lowe a eu l'occasion d'examiner des huîtres renfermant une quantité de cuivre relativement considérable. Chaque huître renfermait, en effet, 0 gr. 04 de cuivre. Quelques-unes d'entre elles étaient d'un bleu très clair, les autres d'un gris olivâtre foncé ; toutes renfermaient du cuivre. Elles provenaient des environs de Swansea.

Le professeur W. A. Herdman relate, d'autre parts, les résultats obtenus par le Dr Charles Kohn qui a dosé électrolytiquement le fer et le cuivre dans des huîtres de diverses provenances. L'huître verte de Marennes contient environ 0 mgr. 4 de cuivre. Cette teneur semble, d'ailleurs, être la normale pour la plupart des huîtres. Le Dr Thorpe a, cependant, trouvé que l'huître verte de Falmouth renferme jusqu'à 1 mgr. 5 de cuivre. Mais si cette huître séjourne pendant quelque temps dans une autre localité, sa teneur en cuivre devient normale et tombe à 0 mgr. 4. (*Pharm. Journ.*).

LA CONSERVATION DU CIDRE

Les brasseurs de cidre font aujourd'hui un usage courant du sulfite de chaux pour empêcher la fermentation de cette boisson, et ils le préfèrent à l'acide sulfureux par raison d'économie. On emploie 75 à 100 grammes de sulfite de chaux par hectolitre de cidre. Cette quantité est dissoute dans un peu de cidre, la solution ainsi préparée est versée dans le tonneau et le tout est agité avec soin.

Le sulfite de chaux conserve au cidre sa saveur sucrée. Employé en trop grand excès, il lui communique un léger goût d'acide sulfureux.

L'acide salicylique est également employé à la conservation du cidre, et on le préfère même parfois au sulfite de chaux. La meilleure proportion est de une partie d'acide salicylique pour deux cents parties de cidre. On le dissout dans la plus petite quantité d'alcool possible et l'on ajoute au cidre la solution ainsi préparée.

On peut obtenir un cidre mousseux en introduisant une petite quantité de bicarbonate de soude dans les bouteilles avant de les boucher. Un excès de bicarbonate de soude gâte le goût du cidre.

Voici une formule qui a été proposée pour la fabrication de la boisson connue sous le nom de cidre-champagne :

A 450 litres de cidre de bonne qualité on ajoute 13-14 litres de miel fin ou 10 kilogrammes de sucre granulé. On agite bien et l'on abandonne au repos pendant une semaine. On clarifie alors le cidre au moyen de deux litres de lait écrémé et l'on ajoute dix-huit litres d'alcool. Au bout de deux à trois jours on met en bouteilles. (*Imper. Instit. Journ.*).

LA PRODUCTION

DE LA HOUILLE AU JAPON

La production de la houille au Japon s'élève actuellement à 3,000,000 de tonnes par an, dont la moitié est consommée dans le pays même, le reste étant exporté principalement à Hong-Kong, Shangaï, Chefoo, Newchwang, Singapore et San Francisco. Le charbon d'exportation est extrait des mines de Milke (district de Kyushiu) et des mines de Hokkaïdo. A Hong-Kong, on importe annuellement 600,000 tonnes de charbon japonais que l'on utilise exclusivement sur les navires à vapeur et dans les usines.

Les seuls charbons qui puissent rivaliser à Hong-Kong avec les charbons japonais sont ceux du Tonkin et d'Australie. Quant aux houilles de Cardiff, il sera impossible de les vendre en Extrême-Orient tant que la prime sur l'or n'existera pas.

A Skangaï, Newchwang et Singapore, les charbons japonais sont utilisés non seulement sur les navires à vapeur et dans les usines, mais encore pour les usages domestiques. Enfin, à San Francisco on l'utilise à la fabrication du gaz d'éclairage. Toutefois, les exportations de charbon japonais vers l'Amérique ne sauraient se développer considérablement. Les frais sont, en effet, assez élevés, pour la seule raison que les navires qui font le transport ne trouvent aucune marchandise pour le retour.

On jugera des progrès réalisés dans l'exploitation des charbonnages japonais, si l'on remarque que la production de la houille dans ce pays n'était que de 560,000 tonnes en 1875, alors qu'elle a atteint 3,307,000 tonnes en 1893. (*Tokio Economist*).

LA PRODUCTION

DE L'OR ET DE L'ARGENT EN RUSSIE

La production de l'or en Russie offre une grande importance, puisqu'elle représente environ 15 % de la production totale du monde entier. Elle excède, d'ailleurs, celle de tous les autres pays, à l'exception des Etat-Unis, de l'Australie et du Transvaal.

Il a été, jusqu'ici, assez difficile d'établir d'exactes statistiques. Nous devons, cependant, à l'obligeance de notre correspondant à St-Péterbourg de pouvoir donner les chiffres officiels enregistrés à la Monnaie impériale. Théoriquement, ces chiffres devraient représenter la production totale, puisque, d'après la loi, tout l'or extrait du territoire russe doit être déposé soit à la Monnaie, soit à l'une de ses succursales. En fait, les infractions à cette loi sont nombreuses. Dans les placers de Trans-Baïkal, et principalement dans ceux qui avoisinent la frontière de la Mandchourie, la proportion d'or détenue par les exploitants, et ne subissant de ce fait aucun contrôle, s'élève à 20 % du total. Dans les autres districts, le commerce clandestin de l'or est de moindre importance. On peut, cependant, évaluer à 10 % la proportion de métal précieux qui n'est pas soumis au contrôle de la Monnaie impériale. Encore, ce chiffre peut-il être considéré comme un minimum.

Pour l'année 1896, la production légale de l'or, enregistrée à la Monnaie, a été de 46,653 kilogrammes.

Voici, d'ailleurs, la production pour les six dernières années.

Année	Kilos	Année	Kilos
1891	39 183	1894	39 913
1892	39 161	1895	47 825
1893	35 619	1896	46 653

Ces chiffres accusent un très notable accroissement de production pour l'année 1895 ; et si cette avance n'a pas été maintenue l'année suivante, c'est uniquement grâce à la fermeture d'un des placers les plus considérables de Sibérie.

A l'inverse de ce qui se passe dans la plupart des pays producteurs d'or, on n'exploite en Russie que l'or des placers et des sables d'alluvions. L'exploitation du quartz aurifère n'existe que dans la région de l'Oural ; encore est-elle assez restreinte. Dans tous les districts du Trans-Baïkal et de l'Amour — c'est-à-dire les plus riches de tout l'empire — il n'existe qu'une seule usine possédant une batterie de vingt bocards. Elle est établie à la mine de Baian-Zourga. Par contre, la proportion d'or extrait des

placers dans cette région s'élève au moins à 90 % du total. On sait, qu'au contraire, aux Etats-Unis et en Australie, la majeure partie de l'or est extrait de mines souterraines. Quant au Transvaal, il ne semble pas qu'on y ait jamais exploité un seul placer.

Ces conditions présentent un intérêt considérable si l'on observe que la Sibérie, où se trouvent les gisements les plus riches; ne possède pas de moyens de communication, et qu'il serait, dès lors, impossible d'y introduire des procédés d'exploitation exigeant un transport de matériel.

La Sibérie est, dans toute son étendue, un terrain plus ou moins aurifère. Dans les provinces de l'ouest, la production a sensiblement baissé en ces derniers temps par suite de l'émigration des exploitants vers les régions du Trans-Baïkal et de l'Amour qui sont beaucoup plus riches. A l'heure actuelle, le véritable centre d'activité se trouve dans les pays tributaires de la région de l'Amour : Onon, Amgoun et Bielaya. Mais les exploitations s'étendent en aval de ces points, et jusqu'à Khabarovsk et Oussouri. Les gisements de la vallée supérieure de la Léna sont ouverts à l'exploitation depuis quelques années seulement.

La production de l'or en Russie se trouve limitée par l'insuffisance des méthodes de traitement aussi bien que par le manque de main d'œuvre. Aussi, à l'heure actuelle, se borne-t-on à n'exploiter que les placers les plus riches. On estime que la quantité de métal précieux abandonnée est à peu près égale à celle que l'on extrait.

Une autre condition qui limite la production de l'or en Sibérie est le climat rigoureux de cette région, où le travail devient impossible pendant plusieurs mois de l'année. Dans le Trans-Baïkal, le terrain d'alluvions exploitable est perpétuellement gelé. Les tiédeurs de l'été n'ont pour effet que de le ramollir sur une épaisseur de quelques pieds à peine. Au-dessous, le sol doit être attaqué comme de la roche.

L'extension rapide du chemin de fer transsibérien permettra sous peu un développement plus rationnel de ces exploitations, en même temps qu'elle facilitera l'importation de la main d'œuvre qui manque totalement.

L'or extrait sur le territoire russe y demeure en presque totalité. A l'heure actuelle, la monnaie d'or ne circule pas dans le pays ; mais le gouvernement en a accumulé un stock énorme — le plus considérable du monde entier — destiné, d'une part, à faciliter peu à peu le retrait du papier-monnaie, et, d'autre part, à constituer une réserve de guerre.

La production de l'argent en Russie varie fort peu. D'après les chiffres officiels, fournis par la Monnaie impériale, elle aurait été de 8,578 kilogrammes en 1894, de 12,108 kilogrammes en 1896 et de 10,455 kilogrammes en 1896. Ces chiffres représentent bien la production réelle, les producteurs n'ayant pas intérêt, comme dans le cas de l'or, à trafiquer clandestinement de leur métal. La majeure partie de l'argent est, d'ailleurs, extraite de mines appartenant au gouvernement russe. Il en vient un peu d'Alagyr dans le Caucase, mais la région la plus productrice est encore la Sibérie et, principalement, les districts de Nertchinsk, Verkhne-Oudinsk et Semipalatinsk. On sait qu'il existe d'autres gisements. Mais les mines de plomb argentifère de l'Altaï ne pourront être exploitées avantageusement que le jour où le combustible pourra y être amené par chemin de fer. A l'heure actuelle, la production de ce district est à peu près nulle. (*Eng. and Min. Jour.*).

EMPLOI DE L'ALUMINIUM
DANS LA CONSTRUCTION DES CONDENSEURS ET RÉFRIGÉRANTS

M. Norton a déjà employé avec succès l'aluminium dans la construction de certains appareils de laboratoire tels que : bains-marie, bains d'air, becs Bunsen, entonnoirs à filtration chaude. Il propose aujourd'hui l'emploi de ce métal pour former le tube intérieur des réfrigérants.

L'appareil construit par M. Norton se compose d'un gros tube extérieur en verre et d'un tube intérieur en aluminium. Ce dernier a une longueur de 122 centimètres, un diamètre extérieur de 10 millimètres et 1 diamètre intérieur de 8 millimètres et demi. Son poids est de 29 grammes au mètre courant. A une distance de 15 centimètres de l'extrémité, ce tube est recourbé à angle droit, ce qui permet une connexion directe avec l'appareil distillatoire, sans que les vapeurs de condensation viennent en contact d'aucune substance autre que l'aluminium. Pour recourber le tube en aluminium, il est nécessaire de le remplir de plomb fondu. Une fois le pliage terminé, on fait écouler le plomb, et on élimine les dernières traces de ce métal qui pourraient adhérer au tube en distillant de l'eau à plusieurs reprises.

Pour essayer ce nouveau genre de réfrigérant, M. Norton a distillé des volumes connus d'un certain nombre de liquides qu'il a recueillis et évaporés à sec. Le récipient qui servait à la distillation était un ballon en verre ordinaire.

Les premières substances employées étaient des liquides organiques. Dans chaque essai, on a distillé 500 centimètres cubes de liquide, on a évaporé à sec le produit de la distillation et pesé le résidu. Voici les résultats.

Liquides	Résidu pour 500 cc.
Alcool éthylique ($d = 0,809$)	0,0010 grammes
Benzine	0,0016 —
Nitrobenzine	0,0004 —
Chloroforme	0,0002 —
Ether éthylique	0,0000 —
Acétone	0,0001 —

Dans tous ces essais on a pu remarquer qu'il était facile de distiller en peu temps une grande quantité de liquide en faisant usage d'un réfrigérant très court, grâce à la grande conductibilité de l'aluminium. Le poids des résidus montre suffisamment que l'aluminium n'avait subi aucune attaque.

L'auteur a ensuite étudié l'action de la vapeur d'eau sur l'aluminium, et, à ce point de vue, il lui a comparé l'étain et le verre.

Le tube de verre du réfrigérant avait 84 centimètres de longueur et 16 millimètres de diamètre intérieur; le tube en étain avait 305 centimètres de longueur et 21 millimètres de diamètre intérieur. A l'exception des surfaces de condensation qui variaient avec les différents appareils, toutes les autres conditions de l'essai étaient identiques.

Trois séries de distillations ont été faites avec les trois eaux suivantes :

A. Eau de rivière contenant beaucoup d'impuretés.

B. Eau de rivière contenant peu d'impuretés.

C. Eau distillée.

Dans chaque essai on a distillé 500 centimètres cubes d'eau ; le produit de la distillation a été évaporé à sec et le résidu pesé.

Voici les résultats.

	Aluminium	Etain	Verre
A.	0,0112 gr.	0,006 gr.	0,0118 gr.
B.	0,0032 —	0,0028 —	0,0091 —
C.	0,0035 —	0,005 —	0,008 —

On a déterminé, d'autre part, le poids du résidu fourni par une évaporation d'eau distillée dans une capsule de platine pendant la même durée. Ce résidu, qui provient uniquement des poussières en suspension dans l'air, pèse 0,0002 gramme après calcination.

Ces résultats montrent qu'au point de vue de la pureté du produit obtenu, l'aluminium possède de notables avantages sur le verre et l'étain, au moins en ce qui concerne la distillatiou de l'eau. Il se prête également bien à la distillation des liquides organiques neutres, particulièrement de ceux dont le point d'ébullition est peu élevé, comme l'éther par exemple. Enfin, au point de vue de la légèreté et de la conductibilité calorifique, l'aluminium est bien supérieur à l'étain. (*Journ. Amer. Chem. Soc.*).

LA PRODUCTION DU CUIVRE
EN 1896.

La production du cuivre pour l'année 1896 s'élève à 373 208 tonnes. C'est le chiffre le plus élevé qui ait jamais été atteint. Cette production avait été de 258 026 tonnes en 1888 et de 310 472 tonnes en 1892. En 1893, on avait constaté une légère diminution (303 534 tonnes); mais, depuis cette époque, l'augmentation a été continue : 324 505 tonnes en 1894 et 334 285 tonnes en 1895. Voici, pour les deux dernières années écoulées, le détail de cette production :

Pays	1895		1896	
	Tonnes	p. 100	Tonnes	p. 100
Etats-Unis	172 300	51,6	203 893	54,7
Espagne et Portugal.	54 950	16,5	53 325	14,3
Chili	22 075	6,6	23 500	6,3
Japon	18 430	5,5	21 000	5,6
Allemagne	16 555	4,9	20 065	5,3
Mexique.	11 620	3,5	11 150	3,0
Australie	10 000	3,0	11 000	2,9
Afrique du Sud . .	7 080	2,1	7 450	2,0
Autre pays. . . .	21 275	6,3	21 825	5,9
	334 285	100,0	373 208	100,0

On remarquera que les États-Unis ont fourni plus de la moitié de la production totale, et que leur production particulière est presque quatre fois plus grande que celle du pays qui vient ensuite. L'augmentation est de 15,5 °/₀ sur l'année précédente et représente 81,2 °/₀ de l'accroissement total de production du monde entier.

En Espagne, la production des mines de Rio Tinto été de 33000 tonnes, soit une diminution de 500 tonnes sur l'année 1895. La production des mines de Tharsis a été sensiblement la même dans les deux dernières années, tandis que les exploitations de plus faible importance ont vu leur production diminuer. (*Eng. and Min. Jour.*).

L'ESSENCE COMMERCIALE
DE GINGEMBRE

M. S. Glass a soumis à l'analyse un certain nombre d'essences commerciales de gingembre, en vue de rechercher les espèces qui conviennent le mieux à la pharmacie. Le tableau ci-dessous donne les résultats moyens relatifs aux essences de la Jamaïque, de Cochin et d'Afrique. En ce qui concerne l'oléo-résine, on a donné à titre de comparaison les résultats obtenus par Thresh (*Year book*, 1879, p. 438), Frank et Siggins (*Proc. Amer. Pharm. Assoc.*, 1888, p. 311) et Riegel (*Year book*, 1892, p. 168).

Essences	Humidité	Cendres	Extrait ou oléo-résine	Thresh: Extrait ou oléo-résine	Frank et Siggins: Extrait ou oléo-résine	Riegel: Extrait ou oléo-résine
Jamaïque .	9,33	5,3	5,00	3,290	5,00	5,00
Cochin . .	11,00	4,6	4,33	4,965	6,17	—
Afrique . .	8,00	5,5	6,33	8,075	7,00	—

L'extrait a été préparée en traitant 19,41 grammes de gingembre par l'éther et évaporant à basse température le solvant jusqu'à ce qu'il reste une masse molle, résineuse, possédant à un haut degré le goût et l'arome du gingembre. Le gingembre d'Afrique a exigé une plus grande quantité d'éther et a fourni une plus forte proportion d'extrait.

On remarquera que les résultats obtenus par l'auteur diffèrent de ceux de Thresh, tandis qu'ils concordent assez bien avec ceux de Frank, Siggins et Rieger. On peut en conclure que, tandis que le gingembre d'Afrique est inutilisable en pharmacie en raison de sa teinte brune, il est cependant le plus riche en oléo-résine et fournit l'essence la plus forte.

On peut préparer une essence soluble, présentant tous les caractères du gingembre en ajoutant à 30 grammes d'essence 6 grammes de pierre ponce pulvérisée et agitant à plusieurs reprises en maintenant le contact pendant douze heures. On ajoute alors graduellement 90 grammes d'eau en agitant après chaque addition. On laisse reposer pendant six heures et l'on filtre. (*Pharm. Journ.*).

LES MÉDICAMENTS
A BASE DE STRYCHNINE

M. Sander a étudié la nature de l'acide strychnique ou igasurique, et, en raison même des renseignements très contradictoires qui ont été fournis sur cette question, il a recherché une méthode de séparation et de dosage de la strychnine et de la brucine dans les médicaments qui renferment ces alcaloïdes.

L'acide existant dans les compositions pharmaceutiques à base de strychnine (Noix vomique et Fève de St-Ignace) a été généralement décrit sous le nom d'acide igasurique. Les bases existant dans la noix vomique et la fève de St-Ignace seraient en réalité des igasurates. Bien que l'acide igasurique ait été regardé comme une forme de l'acide tannique, il a été impossible de déterminer à quelle classe de tannins il appartenait.

M. Sander a entrepris tout d'abord de préparer cette substance à l'état pur par précipitations fractionnées d'un extrait alcoolique froid au moyen d'acétate de plomb et décomposition ultérieure du sel plombique par l'hydrogène sulfuré. L'acide ainsi préparé se présentait sous forme d'une substance amorphe jaune brunâtre facilement pulvérisable. D'autre part, les acides fournis par la noix vomique et par la fève de St-Ignace semblent être identiques.

Une série de réactions avec le perchlorure de fer, l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, le brome, etc., ont montré que cette substance était identique, au moins par ses propriétés, avec l'acide cafétannique. Lorsque l'acide égasurique est traité par la potasse, il se décompose en un autre acide avec formation d'un sucre. Or ce nouvel acide est précisément l'acide caféïque. Le prétendu acide égasurique n'est donc, en réalité, que de l'acide cafétannique : mais il resterait à prouver que les alcaloïdes existent à l'état de combinaisons avec cet acide dans la noix vomique et la fève de St-Ignace. C'est ce que l'auteur se promet de rechercher dans des essais ultérieurs.

Il existe différentes méthodes pour déterminer les alcaloïdes totaux dans la noix vomique et la fève de St-Ignace ou dans les médicaments préparés au moyen de ces substances : précipitation par le réactif de Mayer, ferrocyanure de potassium, acide tannique, enfin titrage, au moyen d'un acide, des alcaloïdes extraits par un solvant convenablement choisi. Toutes ces méthodes sont très imparfaites et ne fournissent que des résultats approchés. Le facteur du titrage n'étant pas le même pour la strychnine et la brucine, il est indispensable d'avoir recours à des termes correctifs lorsqu'on ne connaît pas déjà le rapport entre les proportions respectives de chacune des substances.

La méthode de Keller est encore celle qui donne les meilleurs résultats et c'est elle que M. Sander a adoptée.

Pour déterminer les proportions relatives des deux alcaloïdes, on obtient de bons résultats en détruisant la brucine par la permanganate de potasse et dosant la strychine par différence. En opérant ainsi, M. Sander a trouvé que, dans la fève de St-Ignace et la noix vomique, la proportion entre les quantités absolues de strychnine et de brucine est constante.

Dans la noix vomique et ses préparations, la proportion de strychnine dans le mélange des alcaloïdes totaux varie entre 43, 9 et 45 6 %, ce qui correspond (pour le chiffre le plus élevé) à une molécule de strychnine pour une molécule de brucine.

Dans la fève de St-Ignace, la proportion de strychnine dans le mélange d'alcaloïdes varie de 60,7 à 62,8 %. En adoptant ce dernier chiffre, le mélange d'alcaloïdes serait composé de 1 molécule de brucine pour 2 molécules de strychnine. Il est donc probable que dans l'une et l'autre substances, les alcaloïdes existent en proportion constante. (*Pharm. Jour.*)

REVUE GÉNÉRALE & OFFICE CENTRAL
DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Revue générale des matières colorantes et des industries qui s'y rattachent

Directeur technique : Horace Kœchlin, 19, avenue Mont-Riboudet, Rouen. — Directeur scientifique : L. Lefèvre, 140, avenue de Villiers, Paris. — Revue mensuelle. Abonnements, France : par an, 30 fr.

Malgré le prix exagéré de ce journal, dont chaque numéro ne renferme que *deux* feuilles, soit 24 feuilles pour 30 francs ! croyant être en présence d'une revue technique analogue au *Journal of the Society of Dyers and Colourists* ou au *Färber Zeitung* du Dr A. Lehne, nous nous apprêtions à le présenter à nos lecteurs, lorsque, en tournant la page, nous avons lu ce qui suit en caractères énormes dont nous ne reproduisons pas les dimensions :

Office central des matières colorantes et des industries qui s'y rattachent.

Paris, 140, avenue de Villiers. — Rouen, 19, avenue du Mont-Riboudet.

Renseignements techniques et scientifiques.

Consultations industrielles et légales.

Brevets d'invention pour la France, l'Etranger.

Marques de Fabrique.

Devis, plans et installations d'usines et de machines.

Essais, expertises industrielles.

Essais pour le blanchiment, la teinture, l'impression et les apprêts.

Analyses et expertises chimiques, etc.

L'office central est dirigé par les Directeurs de la Revue générale des matières colorantes, avec le concours d'un ingénieur distingué et d'un avocat-conseil, particulièrement chargé des questions de propriété industrielle.

Agents particuliers à Berlin, Londres et New-York.

Adresser la correspondance aux Directeurs de l'Office central.

En présence de cette annonce, il devient évident que ce journal a été créé uniquement pour être l'organe commercial de l'*Office Central des Matières colorantes*.

Si l'*Office central* pouvait prendre en France, il est bien clair que les chimistes-conseils et chimistes principaux bien payés des différentes fabriques, les divers ingénieurs connus qui s'occupent des brevets d'invention, les avocats-conseils eux-mêmes n'auraient plus qu'à disparaître comme on le voit d'après cette annonce. C'est parce qu'il existe une relation trop intime et inadmissible entre la *Revue générale* et l'*Office Central des Matières colorantes et des industries qui s'y rattachent*, que nous ne pouvons recommander ni l'un ni l'autre.

BIBLIOGRAPHIE

Leçons élémentaires de Photographie pratique, par G.-H. Niewenglowski, préparateur à la Sorbonne, directeur du journal *La Photographie*, un volume broché avec nombreuses figures et reproductions phototypographiques, Paris, Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois . . 1 fr.

Ces *Leçons élémentaires de photographie pratique* sont le fruit de plusieurs années d'un enseignement tant oral que pratique, durant lequel l'auteur avait formé de nombreux photographes, tant amateurs que professionnels. C'est dire qu'on n'y trouvera que la description des procédés et des applications auxquels pourra se livrer le premier venu, sans connaissances spéciales. Contrairement à beaucoup de soi-disant traités élémentaires de photographie, on ne trouvera pas dans ces lignes de nombreuses recettes que le lecteur devra suivre servilement, mais seulement un petit nombre de formules qu'une longue pratique a indiquées comme étant les meilleures. L'auteur y indique comment on peut et doit les modifier pour en obtenir l'effet cherché.

En un mot, le débutant trouvera dans ce volume le guide le plus sûr pour guider ses premiers pas et l'amateur déjà expérimenté pourra se perfectionner dans cet art si aimable qu'est la photographie.

La Photocollographie sur supports souples, par G. Naudet, rédacteur au journal *La Photographie*. Un vol. broché, avec figures. — Paris, H. Desforges, éditeur, 41, quai des Grands-Augustins . . . . 1 fr. 25

Les épreuves aux encres grasses présentent sur celles aux sels d'argent les avantages d'être inaltérables, de permettre le choix de leur teinte, et de faire des tirages à un prix de revient insignifiant. En employant un quelconque des procédés décrits avec détail dans cette brochure, tout amateur arrivera en très peu de temps, sans aucun matériel et par suite, sans dépense, à produire aisément des épreuves d'une conservation assurée.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.
Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LA PHOTOGRAPHIE EN COULEURS

Par **M. E. J.-Wall.**

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LONDRES

(*Journ. of. Soc. chem. Ind.*, 1896, p. 400).

Le titre de ma note est suffisamment étendu pour me permettre de jeter un rapide coup d'œil sur tous les procédés connus pour la reproduction des objets avec toutes leurs couleurs par la photographie.

Trois méthodes différentes sont en usage pour atteindre ce but ; la première est la méthode directe ; la seconde, la méthode interférentielle ; la troisième est une méthode indirecte. Les premiers photographes furent, naturellement, amenés à l'idée de reproduire la couleur en même temps que la forme des objets, et les recherches de Seebeck, en 1810, furent bientôt suivies de celles de Herschel, Becquerel, Poitevin, toutes en vue d'obtenir les couleurs directement, c'est-à-dire en fixant l'image d'un objet coloré sur un sel d'argent, le sous-chlorure ; Becquerel réussit particulièrement à obtenir par cette voie de très belles reproductions du spectre solaire. Il employa du papier imprégné de chlorure d'argent, que l'action de la lumière ramène à l'état de sous-chlorure violet ; il déposa aussi le sous-chlorure à la surface d'une lame d'argent par l'électrolyse. On dit qu'il existe encore des exemplaires des travaux de Becquerel (1) mais ces photographies n'ont pas de valeur pratique pour la raison qu'on n'a pas trouvé encore le moyen de fixer les couleurs, et qu'elles reprennent la teinte pourpre ou rougeâtre des photographies ordinaires quand on les expose à la lumière. La raison en est que tout composé chimique employé pour dissoudre le sous-chlorure inaltéré qui n'a pas subi l'action de la lumière détruit la couleur, et que si on ne détruit pas ce produit, la lumière exerce son action habituelle sur lui.

Les essais tentés en vue de surmonter cette difficulté ont été nombreux, et en 1892 on comptait encore beaucoup d'expérimentateurs qui s'occupaient de reproduire les objets en couleurs par la méthode directe. Il semble qu'il y ait une difficulté initiale de communiquer à l'argent la propriété de prendre ou de reproduire les innombrables teintes qu'on rencontre dans la nature. Cependant, Carey Lea, chimiste américain, a pu produire l'argent sous des états allotropiques, dont quelques-uns sont doués de couleurs extraordinaires, partant du violet, et allant au bleu, vert, jaune, et au rouge ; une variété a l'aspect métallique de l'or ; une autre est soluble dans l'eau. Il est, cependant, bien douteux pour moi que ce procédé puisse prendre une valeur pratique.

La seconde méthode, par interférence, est la réalisation pratique d'un raisonnement théorique de M. Gabriel Lippmann, de Paris, le physicien bien connu, qui déclare que, de même que nous obtenons des couleurs par les interférences lumineuses, dans des lames extrêmement minces de substances variées, il serait possible d'obtenir le dépôt de l'argent en stratifications telles qu'elles nous donnent la couleur. En février 1891, ses résultats furent montrés à Paris et eurent le plus grand retentissement.

On connaît la théorie des interférences basée sur la différence de marche des rayons lumineux. Je n'insisterai pas davantage sur la définition des ondes lumineuses des points nodaux, etc.

Quand la lumière arrive une surface réfléchissante, et revient sur elle-même, le résultat est qu'en certains points les vibrations des particules sont de sens contraire. Or, il est évident que si nous mettons en présence deux forces égales et de sens contraire, il en résultera un état de repos et non de mouvement ; et comme la lumière et la couleur correspondent à un mouvement, nous obtiendrons ce qu'on peut appeler des ondes en repos séparées par des points nodaux où il ne se produira pas de lumière. Si une série d'ondes semblables se trouve en contact avec une pellicule sensibilisée par un sel d'argent, impressionnable par la lumière, nous devons obtenir des dépôts de particules d'argent à des distances parfaitement définies.

Le résultat de cette analyse est que, quand on examine sous un certain angle une plaque ainsi préparée, la lumière réfléchie par les particules d'argetn déposées a une longueur d'onde double de la distance de ces particules, et tout rayon dont la longueur d'onde n'est pas exactement égale n'est pas réfléchi.

Je vais maintenant exposer la méthode employée par M. Lippmann pour atteindre ce résultat. Il prépare une émulsion extrêmement transparente de bromure d'argent dans la gélatine ou l'albumine ; l'émulsion est si transparente qu'elle ne doit montrer qu'une faible opalescence quand on la regarde sous une épaisseur notable. Cette émulsion est versée sur une lame de verre aussi mince que possible, et quand la glace et sa pellicule sont desséchées, on l'introduit dans un châssis de façon que la pellicule de gélatine soit en contact avec du mercure très pur. Lorsque le tout est placé dans la chambre noire, la lumière passe à travers la lame de verre et la pellicule, rencontre la surface du mercure, revient sur elle-même, produit les ondes de lumière et, après développement, des couches d'argent.

De nombreux expérimentateurs ont répété cette expérience avec plus ou moins de succès, et nous avons actuellement un procédé au moyen duquel il est possible d'obtenir des photographies en couleurs naturelles avec une pose de trois minutes. Lippmann a pu obtenir des photographies colorées du spectre au moyen du même appareil en employant, non plus les sels d'argent, mais la gélatine bichromatée qui donne une précipitation de gélatine insolubilisée par la lumière.

Les manipulations dans ce procédé sont, je dois le dire, extrêmement délicates, si l'on considère que la pellicule n'a pas plus de 0 mm ,1 d'épaisseur, et qu'il ne faut pas moins de 500 petites particules d'argent

(1) On les conserve, en effet, au Muséum.

séparées par des couches de gélatine pour nous donner le violet du spectre, environ 400 pour le jaune et 330 pour le rouge.

Le seul inconvénient de la méthode interférentielle de Lippmann est que la pose est trop longue, environ trois minutes : on n'obtient qu'une reproduction à la fois, et il faut autant de poses que d'épreuves, deux raisons pour lesquelles la méthode paraît devoir rester du domaine du laboratoire plutôt que de la pratique.

La troisième méthode, la méthode indirecte, est la seule qui, à l'heure actuelle, ait une importance commerciale considérable, et je lui ai consacré beaucoup de travail et d'études. Elle a été indiquée en 1861 par Clerk Maxwell, puis par Collen, indépendamment du précédent, en 1865. Depuis lors, elle a reçu de grands développements, surtout dans ces dernières années, particulièrement en Allemagne et en Amérique, plutôt qu'en Angleterre. Est-ce parce qu'en Angleterre nous sommes trop routiniers, ou parce que nos photographes manquent de connaissances techniques, je ne sais. Il n'en reste pas moins acquis qu'en Allemagne ce procédé est employé sur une grande échelle pour illustrer les ouvrages ; les voyageurs de commerce en tapissent les murs en Amérique : il n'y a guère qu'une maison en Angleterre qui en fasse actuellement un emploi assez important pour être signalé.

Ce que nous appelons la lumière blanche est décomposable en une série de couleurs dont l'ensemble constitue le spectre, et nous obtenons toutes les couleurs de la nature en mélangeant entre elles les couleurs de ce spectre ; par suite, quoique nous ayons six couleurs dans : le spectre, et dans la nature des millions de teintes susceptibles d'en être dérivées, on peut présumer que nous avons dans la rétine trois fibrilles nerveuses auxquelles correspondent trois couleurs primaires : le rouge, le vert et le violet ; c'est la théorie des sensations primaires de Helmholtz. Les méthodes indirectes employées pour reproduire les couleurs naturelles reposent sur cette théorie.

La première méthode emploie la lumière colorée ; la seconde emploie les couleurs. La première n'a qu'une importance secondaire, car il n'est pas possible de montrer le résultat à plus d'une personne à la fois, et, par suite, elle ne satisfait pas aux besoins de la pratique.

Pour expliquer la production de trois couleurs imprimées, il est nécessaire d'avoir recours à une carte du spectre, et de donner quelques explications préliminaires. Les trois couleurs imprimées sont produites en utilisant trois encres seulement : rouge, jaune et bleue, appelées encore, par les artistes, couleurs primaires. On peut alors se demander pourquoi nous n'employons pas les trois couleurs : rouge, vert et violet qui produisent la sensation des couleurs primaires ? La raison en est celle-ci : quand nous employons des couleurs, nous n'ajoutons pas de la lumière à de la lumière, mais nous en perdons une partie par absorption.

Si nous mêlons de la lumière rouge avec de la lumière verte, nous obtenons une lumière jaune plus ou moins pure ; mais si nous mélangeons une couleur rouge avec une couleur verte, nous obtenons une teinte d'un brun grisâtre. De la même façon, une lumière verte mêlée à une lumière bleue-violacée, produit du bleu pur, tandis que les couleurs correspondantes mélangées donnent un noir grisâtre. En employant les couleurs, nous pouvons facilement prévoir le résultat d'un mélange. J'ai dit que nous employons les trois couleurs rouge, jaune et bleue ; si nous les plaçons sur une lame, nous trouverons qu'il est possible de réfléchir chaque couleur du spectre.

Rouge	Jaune	Bleu
Violet	Orangé	Vert
Rouge	Jaune	Bleu
Orangé	Vert	Violet

Le rouge renvoie le violet et l'orangé, mais nous ne voyons que le rouge. Le jaune réfléchit l'orangé et le vert, mais le jaune est la seule couleur visible. De même, le bleu renvoie le vert et le violet, mais nous ne voyons que le bleu. De sorte que, d'un mélange de rouge et de jaune, la seule couleur qui puisse résulter sera l'orangé, parce que c'est la seule commune aux deux, le rouge éliminant le vert et le jaune éliminant le violet. Exactement de même, en mêlant du jaune et du bleu, le résultat sera le vert, parce que c'est la seule couleur commune aux deux ; et en mêlant le rouge et le bleu, on obtiendra le violet. Nous avons ainsi, avec nos trois couleurs, produit l'ensemble des couleurs du spectre, et les couleurs composées peuvent être produites en alliant en proportions convenables deux ou trois couleurs à la fois. Le noir est formé par le mélange des trois en égales proportions.

Dans l'impression nous ne pouvons évidemment mélanger nos couleurs, mais nous pouvons les superposer l'une à l'autre sur le papier, de sorte que l'ensemble examiné à la distance normale de vision produise pratiquement le même effet qu'une mixture. S'il en est ainsi, il est évident que nous aurons notre encre ou couleur rouge en certains endroits, et de même pour les autres. Pour rendre cette explication tout à fait claire, nous prendrons comme objet à reproduire le spectre et nous emploierons d'abord l'encre rouge.

A l'extrémité du spectre nous avons besoin de l'encre rouge avec toute son intensité ; mais quand nous approchons de l'orangé il nous en faut moins, jusqu'à ce que nous arrivions au jaune où il ne nous en faut plus du tout. Il n'en faut pas non plus lorsque nous sommes dans le jaune-verdâtre, le bleu ; mais lorsque nous arrivons dans le violet il nous en faut de nouveau. Nous pouvons aussi répéter la même chose pour le jaune : rien dans le rouge, une quantité graduellement croissante dans l'orangé, de pleine intensité dans le jaune, décroissante dans le vert et nulle dans les couleurs suivantes. Pour le bleu, aucunement dans le rouge, ni dans le jaune, un commencement dans le vert, davantage dans le bleu et dans le violet.

Comme on le sait, ces résultats sont obtenus au moyen d'une presse typographique, et on peut les réaliser d'une façon complète en se servant des blocs employés en typographie. Ces blocs sont en zinc ou en cuivre. Quand on emploie une plaque de cuivre recouverte d'une composition sensible et qu'on l'expose à la lumière après l'avoir recouverte d'un négatif, les parties qui se trouvent sous les blancs du négatif sont rendues insolubles, et la plaque ainsi préparée peut être employée pour faire une gravure. Les parties gravées en relief sont capables de prendre l'encre d'un rouleau et de la reporter sur le papier.

Il résulte immédiatement de là que les parties du négatif mises à nu, ou les ombres, donnent une impression sur la plaque. Si nous voulons imprimer les parties rouges, toutes les parties rouges du tableau doivent être représentées dans le négatif par des parties blanches. Dans le même ordre d'idées, si nous voulons imprimer avec l'encre jaune, toutes les parties jaunes du tableau devront être en blanc, et de même pour le bleu.

Pour obtenir de tels négatifs, il est nécessaire d'arrêter ou d'absorber le rouge à une première exposition à la lumière, le jaune à une seconde, le bleu à une troisième. On y arrive en faisant passer la lumière à travers des écrans formés, soit de solutions de couleurs d'aniline, soit de lames de verre recouvertes de collodion ou de gélatine imprégnés de ces couleurs.

Pour supprimer la lumière rouge on peut employer le vert ; pour le jaune, le violet ; pour le bleu, l'orangé. Je ne crois pas nécessaire d'entrer dans le détail des procédés que j'emploie. Beaucoup peuvent être employés ; on peut, par exemple, s'aider d'un photo-spectroscope.

Les sels d'argent employés dans la photographie ordinaire ne subissent pas les impressions lumineuses de la même façon que nous. Pour l'œil humain, la partie du spectre la plus lumineuse est incontestablement celle qui correspond à la raie D du spectre dans le jaune, tandis que la partie du spectre qui agit le plus sur le bromure d'argent est la partie qui va du milieu de l'intervalle EG à H. Voici une photographie du spectre solaire sur une plaque ordinaire, sur laquelle on voit qu'après une heure d'exposition à la lumière solaire, l'action s'est étendue de H à F. Voici une autre reproduction dans laquelle, le temps étant resté le même, autant que possible dans les mêmes conditions, l'action s'est étendue jusqu'à D. Dans le second cas, la plaque a été rendue sensible à la couleur par immersion dans une solution aqueuse d'une couleur du groupe de l'éosine. La première plaque, si elle était employée pour photographier un objet de couleurs jaunes brillantes et bleues foncées, reproduirait le jaune en noir et le bleu en une teinte presque blanche, tandis que la seconde reproduirait les couleurs avec des teintes plus voisines de leurs valeurs réelles. Cette sensibilité des plaques à la couleur est un point très important dans l'impression des trois couleurs, sans lequel il serait presque impossible d'en rien tirer.

Il est un autre point très important dans la théorie chimique de la photographie, c'est la nature précise de la combinaison entre les couleurs employées pour rendre la plaque sensible, et les sels d'argent. Quelques chimistes considèrent que le résultat du mélange est une sorte de laque, tandis que d'autres pensent qu'il s'est formé une véritable combinaison. Je n'entrerai pas dans cette discussion.

Pour résumer les opérations nécessaires à la production des photographies en couleur par l'impression de ces trois couleurs, ou méthode indirecte, nous établirons le tableau suivant :

Ecran de lumière	Plaque	Encre d'impression
Rouge	Sens. au rouge et jaune	Bleue
Vert	— jaune et bleu	Rouge
Violet	— rouge et bleu	Jaune

Il y a évidemment plusieurs points secondaires très importants : l'emploi d'une lentille qui donnera des images toutes de même dimension et la réunion exacte des épreuves, qui sont d'ordre purement technique.

Ayant obtenu nos négatifs, nous pouvons employer trois méthodes pour obtenir des impressions : la photolithographie, la collotypie ou la typographie. Le principe de la photolithographie repose sur ce qu'une pierre lithographique est recouverte d'une couche d'une substance sensible à la lumière, généralement l'asphalte, exposée à l'action de la lumière sous un négatif, puis développée. L'action de la lumière sur l'asphalte est de le rendre insoluble dans les dissolvants ordinaires du bitume, tels que l'essence de térébenthine. Il en résulte que là où le bitume a subi l'action de la lumière, non seulement il est devenu insoluble dans les dissolvants habituels, mais, ainsi que des recherches récentes l'ont démontré, il est engagé dans une sorte de combinaison chimique avec la pierre, formée principalement de carbonate de chaux ; par suite, une plaque exposée à la lumière sous un négatif, puis traitée par l'essence de térébenthine, nous donnera une image qui recouvre la pierre, la préserve contre tout agent employé en gravure, comme la gomme et l'acide gallique ; cette image ne peut être mouillée par l'eau, mais elle fixera la substance grasse qui constitue l'encre d'imprimerie. Il devient alors évident qu'elle nous permettra d'obtenir telle image avec telle couleur que l'on voudra.

Une plaque collotypique est obtenue en recouvrant une lame de verre d'un mélange de bichromate de potasse et de gélatine, séchant à une douce température et exposant à la lumière sous un négatif. Là où la lumière agit, la gélatine devient insoluble dans l'eau et incapable de fixer ce liquide. La plaque est alors soigneusement lavée jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée du bichromate qui l'imprègne, séchée, puis de nouveau légèrement mouillée. On fait alors passer sur cette plaque un rouleau chargé d'encre grasse, qui se fixe seulement sur les parties qui ont subi l'action de la lumière. On peut alors avec une plaque

ainsi préparée, obtenir des impressions d'une couleur déterminée.

La typographie est le procédé le plus employé à l'heure actuelle, sans doute parce qu'il ne nécessite que l'emploi d'une presse ordinaire. Pour préparer une matrice ou une forme, on commence à donner un ton convenable au négatif au moyen de lignes pointillées parallèles, de 80 à 200 par pouce. A travers ce négatif, nous formons l'image sur une couche d'asphalte ou de gélatine bichromatée étendue sur une plaque de zinc ou de cuivre, et, après développement, le métal est attaqué par un acide ou par une solution de perchlorure de fer là où la lumière n'a pas agi. Pour éclaircir ce fait, il faut se représenter la matière comme une pièce d'étoffe, dans laquelle nous aurons piqué une quantité innombrable d'épingles, de façon que nous ne distinguerons plus la pièce de drap. Si maintenant nous enlevons quelques-unes des épingles, et que nous passions un rouleau d'encre grasse sur la surface, il est évident que les têtes des épingles seules fixeront l'encre, et si nous pressons sur l'ensemble une feuille de papier, l'encre seulement se fixera sur le papier : et si les épingles sont plus écartées dans une région que dans une autre, nous aurons fixation d'une quantité d'encre moindre dans cette région ; nous avons ainsi une idée de la représentation des ombres et des parties lumineuses. C'est exactement ce que nous réalisons sur notre matrice au moyen du liquide rongeant : le métal étant enlevé en certains points ainsi que dans un patron traversé par la lumière, nous formons plus ou moins de points isolés qui fixent l'encre et la transportent sur le papier.

Avec nos trois négatifs nous préparons alors trois surfaces imprimantes. On exécute d'abord une impression en jaune, puis sur celle-là une en rouge, finalement une en bleu, et l'ensemble donne une reproduction en couleur plus ou moins fidèle de l'objet.

Certaines conditions doivent être remplies par les encres : elles doivent être transparentes, autrement une image supérieure ne permettrait pas de voir celles qui sont au-dessous ; elles doivent être d'une couleur très pure, soit rouge, soit jaune, soit bleue, et je suis autorisé à dire que ce résultat a seulement été obtenu par M. J. W. Loribond ; en troisième lieu elles doivent être de même intensité, sinon la plus intense aurait une certaine prédominance qui nuirait à l'ensemble.

Pour la méthode indirecte en employant la lumière colorée au lieu des couleurs, les mêmes considérations s'appliquent, comme je l'ai établi. Nous emploierons évidemment des clichés transparents sur verre, qui n'ont par eux-mêmes aucune couleur, l'image formée de parcelles d'argent empêchant purement et simplement la lumière de passer. Je ne crois pas qu'il soit nécessaire d'entrer dans le détail de la méthode opératoire, mais les différences seront bien démontrées dans le tableau suivant où sont résumées les données de la question.

Ecran de lumière	Plaque	Couleur projetée
Rouge	Sens. au rouge	Rouge
Vert	— vert	Vert
Violet	— violet	Violet

Pour l'impression, nous avons besoin de deux couleurs pour agir et une transparente dans chaque négatif, tandis qu'en projection il nous faut une de la première et deux pour la seconde. On peut projeter le résultat sur un écran au moyen d'une lanterne ou l'examiner dans un instrument.

Au lieu d'employer des lames de verre transparentes, nous pouvons, au moyen de nos trois négatifs, préparer trois plaques en gélatine bichromatée, qui est rendue insoluble dans les parties qui ont subi l'action de la lumière. Nous les développerons en les traitant par l'eau chaude qui dissoudra la gélatine soluble, et nous aurons ainsi une image composée de couches d'épaisseurs variables ; ces plaques trempées dans des solutions de teinture appropriées, l'une rouge, la seconde jaune et l'autre bleue, nous donneront, quand on les superposera, une reproduction fidèle de l'original. Cette méthode a été employée par Cros et Ducos du Hauron, en 1867, et l'attention a été rappelée sur elle, en 1888, par M. F. E. Ives, de Philadelphie. De nos jours, un procédé exactement semblable a été breveté en Angleterre, et des tentatives ont été faites en vue de vendre le brevet 20.000 livres.

Il existe encore un autre procédé basé sur la théorie des trois couleurs primaires, qui a été découvert par le Dr Joly, de Dublin. Dans ce procédé, on s'appuie sur ce que quand des lignes très fines de différentes couleurs sont tracées très près les unes des autres, le résultat est une couleur résultant de toutes les couleurs transmises séparément. L'auteur emploie les couleurs rouge, vert, violet, en fines lignes (de 300 à 400 par pouce). On prend un négatif d'un écran ainsi préparé, qui sera composé de lignes parallèles correspondant aux couleurs. Sur cette lame transparente, on place une autre lame de verre, également rayée avec les couleurs nécessaires pour exciter les troissensations primaires, et quand un tel positif est projeté avec une lanterne ou examiné à la distance de vision normale, le résultat est la production d'une couleur. Le Dr Joly propose également de remplacer les couleurs employées par des fibres de soie teintes de la nuance requise.

Il a été établi que Mac Donough en Amérique, antérieurement à Joly, a utilisé un ensemble de points de couleurs différentes au lieu de lignes parallèles, et que ce procédé a été appliqué à l'obtention de gravures, mais je ne considère pas que le fait soit bien établi tant que je n'en aurai pas vu de résultats, car la méthode me paraît présenter de grandes difficultés dans la pratique. L'analyse raisonnée de ces deux procédés conduit à cette conclusion qu'au lieu d'utiliser trois écrans différents, et de faire trois expositions, les écrans sont réduits à une seule lame de verre, et un négatif seulement suffit. (*A suivre*).

PRÉPARATION DE L'ALBUMINE D'ŒUF

A CHINKIANG (Chine)

Une maison allemande a récemment entrepris à Chinkiang la fabrication de l'albumine en grand. Cette localité a été choisie de préférence à toute autre, en raison des commodités qu'elle offre et de l'abondance aussi bien que du bon marché des œufs qu'on y trouve. Actuellement, l'usine est en pleine marche, et l'on songe déjà à en développer l'importance.

A l'usine de Chinkiang on emploie les œufs de canard de préférence à ceux de poule dont le prix est plus élevé. Ces œufs sont apportés, non par douzaines, mais par milliers. On les paye environ 8 dollars le mille.

Dès que les œufs arrivent, on les soumet à un examen très rapide et fort ingénieux qui consiste à les faire passer par paires devant un écran vertical, au niveau d'une fenêtre fortement éclairée par une lampe placée en arrière. On aperçoit ainsi très distinctement toutes les taches ou fissures à l'intérieur de la coquille. Les œufs présentant les moindres signes d'altération sont immédiatement rejetés. La proportion de déchet est néanmoins assez faible, et ne dépasse jamais 5 %.

Les œufs sont alors portés dans un atelier ou des femmes les cassent pour en séparer le jaune et le blanc qu'elles placent dans des récipients distincts.

Les blancs d'œuf sont ensuite soumis à l'un des traitements suivants :

Le premier consiste à les nettoyer et les débarrasser de toute trace de jaune, puis à les mélanger dans un récipient muni d'un agitateur. C'est le mélange ainsi préparé que l'on envoie au séchage.

Le second procédé consiste à nettoyer les blancs comme nous venons de le dire, puis à les charger dans de grandes cuves où on les abandonne à la fermentation. Cette fermentation est activée par addition de certaines substances : sel marin, acide acétique, acide borique, ammoniaque, chlorure de calcium, etc. Les matières étrangères se rassemblent, en partie sous forme de dépôt au fond de la cuve, et en partie à la surface sous forme d'une mousse épaisse que l'on écume. La partie liquide est alors limpide comme de l'eau : c'est de l'albumine presque pure qu'il reste à sécher.

Le séchage s'opère dans trois chambres consécutives chauffées respectivement à 40°, 45° et 50° C. Sa durée est de soixante à soixante-dix heures. L'albumine sèche se présente alors sous forme d'une masse vitreuse, analogue à la colle de poisson, et teintée en jaune. Elle est expédiée par caisses de 180 kilos environ. Les principaux pays importateurs sont la France, l'Allemagne et l'Angleterre qui utilisent cette albumine dans la préparation des couleurs pour impression sur tissus.

Les jaunes d'œuf sont tamisés, puis placés par charges de 45 kilogrammes dans des cuves où on les traite par une solution de sel marin, borax et chlorure de calcium dans le but d'empêcher leur altération. Le mélange est agité jusqu'à ce qu'il prenne la consistance de la mélasse, puis expédié par caisses de 200 kilogrammes. On emploie ce jaune d'œuf à la préparation des cuirs fins et des peaux pour gants. Quant aux coquilles, elles n'ont reçu jusqu'ici aucune utilisation.

(*U. S. Consular Reports*).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES MATIÈRES BLANCHES DU LAIT DE VACHE

Par **M. le Dr Carl Storch.**

Professeur à l'Ecole Vétérinaire de Vienne.

(*Kaiserlische Akademie der Wissenschaften in Wien*, 1897, nº XII)

L'auteur a étudié l'action du sulfate de soude, du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium sur le lait de vache. Ces sels ont été ajoutés au lait, en partie à l'état de solutions concentrées, en partie sous forme solide et en excès.

Lorsqu'on sature d'un de ces sels le lait préalablement dégraissé, il se sépare un corps blanc *a*. Dans la solution filtrée et claire, un excès d'acide acétique précipite un second corps blanc *b*. Le nouveau liquide filtré et clair contient encore de la lactalbumine. Le corps *b* peut encore être précipité dans le filtrat du corps *a* au moyen d'un des trois sels précédents. Le précipité est une combinaison saline.

Les deux substances *a* et *b* contiennent de l'acide phosphorique. La substance *a* est une combinaison calcique ; elle se coagule entièrement sous l'action de la présure. Cette dernière n'a, au contraire, que très peu d'action sur la substance *b*.

Lorsqu'on ajoute au lait 3 volumes d'une solution concentrée de sulfate de soude, puis une petite quantité d'albumine d'œuf, et qu'on le coagule à 100° C. au bain-marie, le liquide clair obtenu par filtration contient encore les substances *a* et *b*. Il suffit de neutraliser la solution par l'acide acétique pour précipiter ces deux corps dans les mêmes proportions et avec les mêmes propriétés que si l'on avait opéré sur le lait primitif.

Le filtrat de la substance *b* ne contient plus de matière blanche, car la lactalbumine et la lactoglobuline (Sebelien) ont été séparées par la coagulation et la filtration.

Dans le lait étendu d'eau, l'acide acétique précipite la majeure partie des substances *a* et *b* à l'état de matières « caséinogénées ». Dans le filtrat, on peut encore précipiter les corps *a* et *b*, mais en proportion beaucoup moindre.

Les conclusions de ce travail peuvent être résumées ainsi qu'il suit :

1° Les substances *a* et *b*, précipitables dans les conditions indiquées ci-dessus, sont combinées à la caséine primitive.

2° L'opinion de Hammarstin, d'après laquelle le lait de vache ne renfermerait qu'une seule espèce de caséine, se trouve confirmée.

3° Si l'on sature le lait par le sulfate de soude, le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium (chacun de ces sels étant employé séparément) la caséine se sépare, non pas à l'état de caséine pure, mais sous forme de deux substances blanches contenant de l'acide phosphorique. Par conséquent, les auteurs qui se sont servis jusqu'ici de l'un quelconque de ces sels, ont analysé, non pas la caséine elle-même, mais bien des produits de combinaison.

4° La caséine pure peut être précipitée du lait au moyen de l'acite acétique. Il est à supposer qu'on pourrait également l'obtenir en saturant le lait simultanément par deux des sels précédemment indiqués.



LES TABACS MEXICAINS

D'après un rapport consulaire adressé récemment au gouvernement des Etats-Unis, la culture du tabac au Mexique aurait pris des développements considérables en ces dernières années. Bien que la France n'ait pas profité, au point de vue commercial, d'un progrès si rapide, il n'est que juste d'ajouter que ce progrès est dû, en grande partie, à des français. M. Louis Lejeune a montré le premier que le tabac cultivé dans la vallée supérieure de la rivière Papaloapam produisait des feuilles aussi belles, aussi soyeuses et même plus parfumées que celles du Vuelta Abajo à Cuba. Il a montré que les plantations de la province cubaine de Pinar del Rio étaient épuisées, et que l'usage même d'engrais convenablement choisis ne pourrait jamais leur faire produire de feuilles possédant les qualités du véritable « Havane ». Dans sa brochure, M. Lejeune établissait le prix de revient comparatif d'une plantation cubaine et d'une plantation mexicaine, et il montrait que, en supposant l'argent au pair (condition qui existait alors) le prix de la plantation mexicaine était inférieure de moitié à celui de la plantation cubaine. Et en même temps, il pressait ses compatriotes de renoncer à la colonisation du Tonkin pour venir s'établir au Mexique et s'y livrer à la culture du tabac.

Quelques français répondirent à cet appel, et, à l'Exposition universelle de 1889, plusieurs d'entre eux reçurent des récompenses pour la qualité de leurs produits. Toutefois, pour des raisons que nous ignorons, la régie française n'admit les tabacs mexicains qu'à partir de 1894 ; et c'est ainsi que la France perdit le bénéfice auquel l'énergie de ses colons lui avait donné droit.

Avant 1889, les exportations annuelles de tabac mexicain atteignaient rarement 900 000 dollars (1) ; mais en 1895-1896 elles se sont élevées à 1 700 000 dollars.

Au début, les pays étrangers importaient directement le tabac mexicain en cigares. Mais ce système donna lieu à des mécomptes : les boîtes marquées « Colorado » « Colorado Claro » et même « Claro » ne contenaient plus à l'arrivée, que des « Maduros » ou même des « Oscuros ». On accusa d'abord la négligence des échantillonneurs ; on alla même jusqu'à craindre la fraude, les cigares clairs ayant la préférence du public comme beaucoup plus doux que les cigares foncés. Mais on dut bientôt reconnaître la bonne foi des exportateurs mexicains. Et l'on eut le mot de l'énigme lorsqu'on observa que le tabac mexicain mûrit en cours de route avec une extrême rapidité ; si bien que les « Claros » se transforment en « Oscuros » pendant le court trajet de Vera-Cruz ou de Tampico à New-York.

Le remède s'indiquait de lui-même. On prit le parti d'importer le tabac en feuilles, et de fabriquer les cigares dans des conditions climatériques permettant d'éviter une maturation trop rapide. Dès lors, les exportations augmentèrent dans des proportions considérables. Les demandes se multipliant de jour en jour, les planteurs indiens crurent bon d'ajouter à leur marchandise de la paille, de l'herbe et même des pierres pour en augmenter le poids. Ces fraudes multipliées eurent pour conséquence une réaction subite, et les importateurs résolurent de ne plus accepter que les chargements de tabac portant la marque d'une maison connue, française, allemande ou mexicaine. Les planteurs indiens, ne trouvant plus d'acquéreurs, offrirent leur tabac à des prix dérisoires que s'empressèrent d'accepter les acheteurs américains. Aussi, pour l'année 1893-1894, l'importation de tabac mexicain aux Etats-Unis s'éleva-t-elle à 173 000 kilogrammes, contre 31 000 kilogrammes en 1891-1892. Mais ce mouvement ne se prolongea pas. En fait, le tabac du Mexique ne peut servir à préparer la « chemise » du cigare. Toute la feuille doit être utilisée comme « remplissage ». C'est là évidemment une qualité, de l'avis de ceux qui aiment les cigares forts ; mais c'est aussi un défaut, de l'avis de ceux — beaucoup plus nombreux — qui apprécient les cigares doux. Et c'est pour cette simple raison que, à l'époque où la majeure partie des cigares étaient fabriqués à la Havane, la « chemise » était fait de « Yara » et non de « Vuelta Abajo ».

Il est intéressant de comparer les prix payés pour le tabac mexicain par les principaux pays importateurs.

L'Allemagne — le principal pays importateur — paye 1 fr. 85 par livre de (453 grammes) ; les Etats-Unis payent 1 fr. 90, l'Angleterre 1 fr. 95, la Belgique 1 fr. et la France 1 fr. 25.

Les cigares les plus fins sont vendus à la Havane à raison de 8 fr. 75 la livre. L'Angleterre paye 5 fr. la livre de cigares, la France 5 fr. 50 et les Etats-Unis 4 fr. 40.

La région du tabac au Mexique figure un immense T dont la barre horizontale part de Tuxtepec (Oaxaca) et de la vallée supérieure du Papaolapan pour se diriger à travers la partie sud du territoire d'Oaxaca, les plateaux de Tehuantepec jusque dans l'état de Chiapas. La barre verticale part des vallées du

(1) Le dollar mexicain vaut 5 fr. 43 environ.

Colorado et de la rivière Trinidad (qui se réunissent pour former la rivière San Juan) et se dirige vers l'est jusqu'à l'état de San Andres Tuxtla. Mais les plus belles plantations sont celles du Colorado et celles de la Trinidad, surtout ces dernières. Dans ces vallées, le sol arable atteint 3 à 4 mètres de profondeur et se prête aussi bien à la culture du café qu'à celle du tabac. C'est là d'ailleurs une règle générale pour tout le Mexique.

(*Journ. Soc. Arts.*)

SUR

UN FOUR A MOUFLE A RÉCUPÉRATION

Par **M. Emilio Damour.**

(*Société d'encouragement*).

Ce four permet d'obtenir les températures industrielles de 1300° à 1400° alors que l'outillage actuel des laboratoires ne possède pas de four réalisant ce desideratum. Les fours Forquignon et Leclerc, le chalumeau Schlœsing, la lampe Deville permettent bien de chauffer de petits creusets à des températures supérieures à 1200°, mais ils exigent une soufflerie. Le four Bigot, modification du four Seger, a pu de même fondre le palladium, mais il ne chauffe que des creusets. Ce nouveau four est au contraire un moufle permettant de chauffer un objet quelconque à l'abri de l'air.

Les moyens par lesquels on obtient ce résultat sont d'abord le chauffage préalable de l'air de combustion, obtenu par une boîte à récupération qui porte cet air à une température de 600° à 700° élevant de près de 200° le point de combustion : ce moyen n'est pas nouveau, bien qu'il soit fort peu utilisé dans les laboratoires, mais il est souvent insuffisant.

Pour obtenir une haute température dans une enceinte donnée, il ne suffit pas, en effet, que la température de combustion y soit très élevée, il faut encore que la combustion s'effectue complètement dans l'enceinte à chauffer, ou que la flamme ne soit pas trop longue. La plupart des dispositifs de laboratoire destinés à élever la température se sont inspirés de cette seule idée, et tendent à raccourcir la flamme en donnant à l'un des gaz, l'air, une vitesse très grande ; de là les souffleries. Mais lorsqu'on veut se passer du tirage forcé, il faut évidemment recourir à un autre moyen ; il faut, renonçant à raccourcir la flamme, trouver le moyen d'utiliser tout son développement, et là est la difficulté lorsqu'il s'agit de très petits fours.

Le dispositif par lequel on a pu la surmonter est l'emploi de la flamme renversée, bien connue des céramistes, et particulièrement commode dans le cas des moufles. La flamme, au lieu de traverser de part en part l'enceinte à chauffer, est envoyée vers le sommet du four par une cloison, parallèle à la voûte, puis repliée sur elle-même par cette cloison et dirigée contre la paroi du moufle, puis sous la sole où se fait l'échappement. Grâce à ce renversement, deux brûleurs peuvent être placés symétriquement de chaque côté du four, et les deux flammes, se rencontrant au sommet, se répartissent de part et d'autre de façon à envelopper complètement le moufle avant de se rencontrer de nouveau à l'orifice d'échappement.

L'emploi de flamme renversée avec brûleurs symétriques présente une série d avantages qu'il est utile de signaler, et parmi lesquels le plus important est l'égalité de température que l'on a pu constater en explorant tout le moufle par un couple thermo-électrique, et qui est assurée par la disposition symétrique des brûleurs et de tous les organes de distribution par rapport au plan médian du moufle.

D'autre part, le renversement a son utilité au point de vue même de l'élévation de température, et la cloison joue, à cet égard, un rôle : dans une flamme non soufflée, la partie la plus chaude est au milieu de la flamme et plus près de son extrémité que de sa naissance ; or, grâce au renversement, c'est cette portion chaude qui est précisément au contact du moufle, tandis que la portion moins chaude sert d'enveloppe protectrice contre le rayonnement ; la cloison de renversement est elle-même paroi protectrice contre le rayonnement et dans des conditions particulièrement favorables, puisque, chauffée sur ses deux faces à des températures peu différentes, elle ne laisse passer qu'une quantité de chaleur très faible.

Enfin comme, dans le chauffage d'un moufle, toute la chaleur se transmet par conductibilité, il est clair que, si l'on donne à la cloison de renversement une épaisseur plus grande que celle du moufle, ou mieux une conductibilité moindre, la chaleur de la flamme traversera plus facilement la paroi du moufle et aura tendance à se concentrer vers l'intérieur. Il importe donc, pour l'obtention de la haute température, que les trois cloisons extérieures, de renversement et du moufle soient régulièrement décroissantes, c'est un troisième point important dans la construction du four.

Deux fours ont été construits d'après ces principes : l'un possédant un moufle de 14 centimètres de longueur, 10 centimètres de hauteur, 35 centimètres de profondeur (intérieures) a été construit par l'auteur lui-même au moyen de trois moufles concentriques ; il a parfaitement chauffé, a cuit la porcelaine dure, et atteint une température minima de 1300° mesurée au pyromètre Le Chatelier. L'autre est un appareil de laboratoire à deux moufles étagés, dont l'essai n'a pas encore pu être fait.

Un troisième modèle, un peu plus grand, à l'étude, est plus spécialement destiné aux cuissons céramiques de vases de dimensions moyennes ; ce serait le moufle pour couleurs de grand feu.

DOSAGE RAPIDE DU GAÏACOL

ET DES CRÉOSOTES DU COMMERCE

M. Par **Adrian.**

La réaction que nous proposons pour évaluer approximativement et rapidement la richesse d'un gaïacol liquide repose sur les deux observations suivantes :

1° Un gaïacol du commerce est d'autant plus soluble dans l'eau qu'il est riche en gaïacol pur.

Comme corollaire à cette observation, il s'ensuit que les autres parties constituantes du gaïacol-créosote sont moins solubles dans l'eau que le gaïacol cristallisé.

2° La solution aqueuse très étendue de gaïacol donne avec l'acide nitreux une coloration orangée très caractéristique.

On pèse très exactement 1 demi-gramme de chacun des gaïacols à essayer et on le dissout dans 1 litre d'eau alcoolisée par une addition de 10 centimètres cubes d'alcool. Cette addition d'alcool a pour but de faciliter la dissolution et permet de la conserver. Après agitation, la solution devient claire et transparente.

La dissolution contiendra d'autant plus de gaïacol que ce produit sera contenu en plus grande quantité dans la créosote.

Vingt centimètres cubes de chacune des solutions ainsi préparées sont placés dans des tubes à essais bien calibrés.

D'autre part, on prépare une solution de 10 grammes de nitrite de soude dans 1 litre d'eau distillée et l'on ajoute, au moyen d'une pipette, 1 centimètre cube de la solution dans chaque tube à essai. Il ne se produit aucune coloration, mais par une addition de 1 centimètre cube d'acide azotique pur au 1/200e, on voit le liquide se colorer lentement.

La coloration rouge orange est caractéristique pour la présence du gaïacol pur.

Tout gaïacol contenant moins de 50 % donnera une coloration jaunâtre très différente de celle d'un gaïacol riche.

La méthode que nous indiquons permet donc d'apprécier en moins de quelques minutes la valeur d'un gaïacol et de le classer comme produit de bonne ou de mauvaise qualité.

Mais, si le procédé tel qu'il vient d'être expliqué ne donne pas la teneur exacte en gaïacol, il devient cependant possible de l'évaluer avec une approximation très voisine de celle donnée par la méthode de MM. Behal et Choay, lorsqu'on a soin de se munir de types de comparaison.

Dans ce but, on prépare des mélanges artificiels de gaïacol pur et de créosote de titre connu ; ces mélanges contiennent de 10 à 90 % de gaïacol. Ces gaïacols types sont préparés en suivant la méthode qui vient d'être indiquée. Les solutions se conservent longtemps sans se troubler, et elles servent en cet état de types de comparaison.

S'agit-il d'évaluer approximativement la teneur en gaïacol d'une créosote ?

On détermine d'abord dans un premier essai sa coloration pour savoir si l'on est en présence d'un gaïacol riche ou pauvre ; dans un deuxième essai on fait simultanément l'analyse avec un des types de comparaison. Il arrive un moment où les colorations comparatives sont égales en nuance et en intensité : le type de comparaison indique alors la richesse en gaïacol du produit essayé.

Pour vérifier le procédé, nous avons fait la réaction colorée sur 6 gaïacols différents et nous les avons classés par ordre de coloration.

Nous avons ensuite dosé le gaïacol selon la méthode de Béhal :

Gaïacol :	90 %	1. Rouge orange clair.
—	80	2. Rouge orange (moins intense) clair.
—	75	3. Un peu plus jaune que le précédent.
—	60	4. Un peu plus jaune, commence à se troubler.
—	55	5. Rouge jaunâtre, trouble.
—	20	6. Rouge plus jaunâtre, trouble.

Ce tableau indique, d'une part, les teneurs en gaïacol, et, d'autre part, les colorations correspondantes. Ainsi qu'on le voit, la classification opérée d'après l'indication de la coloration correspond bien à la richesse en gaïacol.

LA DÉNATURATION

DES ALCOOLS EN BELGIQUE

(*Bull. de l'Associat. des Vinaigriers*).

INSTRUCTION RELATIVE A LA DÉCHARGE TOTALE OU PARTIELLE DE L'ACCISE SUR L'ALCOOL DESTINÉ A DES USAGES INDUSTRIELS.

(Extrait de la circulaire R. 2371. [1]).

§ 62. Provisoirement, il n'est pas accordé décharge pour les alcools destinés au chauffage ou à l'éclairage.

§ 63. L'arrêté royal du 18 juillet 1896, R. 2376, détermine les industries auxquelles la décharge des droits sur les alcools dénaturés est accordée. Il fixe comme il suit le montant de la décharge :

1° A raison de 36 francs pour l'alcool destiné à être converti en vinaigre ;

2° A raison de 64 francs pour l'alcool employé à la fabrication des chapeaux, des vernis, du collodion, des couleurs d'aniline et du fulminate de mercure pour cartouches ;

Le tout par hectolitre d'alcool à 50 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac, à la température de 15 degrés du thermomètre centigrade.

§ 64. Le Ministre des Finances détermine les procédés de dénaturation, ainsi que la nature et la proportion des matières destinées à rendre l'alcool impropre à la consommation.

(1) Les instructions des 22 juin et 4 juillet 1896 (Mesures temporaires), nos 22917 et 23604, sont rapportées.

§ 65. Le tableau suivant mentionne :

1° Les industries qui ont été autorisées jusqu'à ce jour à utiliser de l'alcool dénaturé en exemption des droits d'accise ;

2° La nature et la proportion des matières dénaturantes qui doivent être employées par les intéressés.

Nature de l'industrie	Procédé de dénaturation Minimum de la matière dénaturante à employer par hectolitre d'alcool à 94 degrés ou plus
Fabrication de vinaigre.	300 litres d'eau et 100 litres de vinaigre titrant au moins 8 %. Si la force des flegmes ou alcools est inférieure à 94 degrés, la quantité d'eau à y mélanger est réduite proportionnellement.
Fabrication de vernis ordinaires.	10 % de méthylène contenant environ 5 % d'acétone et 25 % d'un vernis fort, préparé d'avance à un minimum de 30 % de gomme laque ou d'autres gommes ou résines.
Fabrication de vernis de polissage.	8 % de méthylène contenant environ 5 % d'acétone et 25 % d'un vernis fort, préparé d'avance à un minimum de 30 % de gomme laque ou d'autres gommes ou résines.
Fabrication de vernis d'éclaircissage.	10 % de méthylène contenant environ 5 % d'acétone et une quantité d'aniline suffisante pour colorer fortement l'alcool.
Fabrication de couleurs d'aniline.	10 % de méthylène à environ 5 % d'acétone et 25 grammes de fuchsine ou de toute autre couleur d'aniline.
Fabrication de fulminate de mercure.	10 % des liqueurs éthérées provenant de la fabrication du fulminate de mercure.
Fabrication de feutres et chapeaux.	10 % de méthylène contenant environ 5 % d'acétone et 25 % d'un vernis fort, préparé d'avance à un minimum de 30 % de gomme laque ou d'autres gomme ou résines.
Fabrication de collodion.	50 % d'éther.

§ 72. La quantité minimum de flegmes ou alcools à introduire dans l'usine est fixée à deux hectolitres à 50 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac, à la température de 15 degrés centigrades.

§ 76. Les contrôleurs ont le droit de vérifier les expéditions de produits fabriqués à l'aide de flegmes ou d'alcools dénaturés. A cet effet les industriels sont tenus de mettre leur livre d'expédition à la disposition de ces fonctionnaires.

A l'occasion de leurs vérifications, ceux-ci se renseignent auprès des industriels au sujet des quantités d'alcool à 94 degrés qu'ils utilisent pour une quantité ou un nombre donnés de produits obtenus. Ainsi les chapeliers et les vinaigriers, par exemple, sont tenus de faire connaître combien de litres d'alcool à 94 degrés ils mettent en œuvre : les uns, par cent chapeaux fabriqués, les autres, pour la fabrication d'un hectolitre de vinaigre titrant 8 %.

Les fabricants de vernis, de cartouches, etc., doivent fournir des indications analogues en ce qui concerne leur industrie.

Les contrôleurs s'assurent, au moyen de ces renseignements, si les quantités d'alcools reçues par les industriels sont en rapport avec l'importance de leur fabrication.

BIBLIOGRAPHIE

Procédés de dosage. — Combustibles. Minerais de Fer, Fonte, Aciers, Fers, par G. Arth, Professeur de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Nancy. Paris, G. Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine.

Depuis longtemps déjà, le *Moniteur scientifique* a annoncé la publication de cet ouvrage. Nous venons un peu tard en donner une analyse, nous espérons que notre excellent collègue, M. Arth, et nos lecteurs ne nous en voudront pas. Il ne faut pas croire que l'auteur a eu l'intention de faire un vaste traité d'analyse. Comme l'indique le titre, il n'a voulu que faire un exposé clair et succinct des différents procédés de dosage employés dans l'industrie et plus spécialement dans la métallurgie.

Le temps est passé dans l'industrie où l'on se contentait d'à peu près, et où l'on n'arrivait qu'à la suite de longs et pénibles tâtonnements à déterminer les conditions les meilleures pour arriver à un résultat pratique et donnant des rendements acceptables. Aujourd'hui, il faut en tout procéder avec connaissance de cause et méthodiquement. Aussi, n'est-ce que par l'analyse des différents produits employés qu'on peut être guidé dans le choix du procédé applicable à ces produits. Il est important pour l'industriel de connaître la valeur du combustible qu'il emploie, la quantité de chaleur qu'il est susceptible de dégager, la quantité de cendres et la composition de ces cendres. Bien plus, le métallurgiste doit pouvoir se rendre compte de la nature de la houille qu'il peut et doit employer, quelle est celle qui conviendra le mieux à la sortie de minerai qu'il traité.

Il était donc utile pour le chimiste appelé à essayer un produit, quelquefois à contrôler les résultats indiqués, d'avoir sous la main un ouvrage ou fussent réunis les procédés, et les meilleurs, employés actuellement. Certes, il existe bien des ouvrages traitant de ces matières, comme par exemple, le traité de *chimie métallurgique* du baron Juptner ; mais cet ouvrage ne s'adresse qu'à une partie toute spéciale du sujet qu'avait en vue M. Arth.

Certes, les opérations analytiques qui font l'objet de cet ouvrage sont des plus délicates ; il faut procéder avec précision et être doué d'une certaine habileté qui n'exclue pourtant pas le savoir.

Il faut aller vite et bien, car toute perte de temps peut être une cause d'important préjudice pour l'industriel qui a hâte de connaître les résultats de l'analyse chimique pour mettre en œuvre les produits qu'il détient.

M. Arth a divisé son ouvrage en trois parties : La première est relative aux combustibles. Il divise ces derniers en combustibles solides et combustibles gazeux. L'auteur s'étend beaucoup, car c'est là un point important, sur l'échantillonnage du produit destiné à l'analyse. Ce n'est pas chose facile, et un mauvais échantillonnage peut être la cause d'erreurs

très graves. Pour lui, le meilleur procédé est celui indiqué par M. Scheurer-Kestner. Puis, il indique le moyen de se rendre compte des propriétés physiques de ces combustibles; tels sont : le poids spécifique, la porosité, la cohésion. Viennent ensuite la détermination des cendres, le dosage du carbone, de l'hydrogène par combustion, de l'azote par le procédé Kjeldahl, du soufre par la méthode d'Eschka, enfin, celui du phosphore et de l'oxygène.

Le pouvoir calorifique fait l'objet d'un long article ; c'est là, en effet, un des points les plus importants de l'analyse d'un combustible. Pour M. Arth, le meilleur procédé, pour évaluer ce pouvoir, consiste dans l'emploi de la bombe calorimétrique en prenant toutes les précautions indiquées par M. Scheurer Kestner. La méthode au plomb de Berthier ne doit pas être employée, car elle repose sur un principe faux et est cause de graves erreurs ; les essais de vaporisation peuvent donner des résultats satisfaisants. Ce chapitre se termine par un résumé indiquant les résultats à donner après l'analyse d'un combustible ; enfin, vient l'analyse des combustibles gazeux industriels.

La seconde partie comprend l'essai et l'analyse des minerais. Là, encore, l'échantillonnage est très important; on devra donc apporter tous ses soins à le faire aussi exactement que possible; puis il sera utile de faire des essais par voie sèche qui donneront des renseignements sur la qualité et la quantité de la fonte que l'on peut obtenir, et permettront également d'étudier les fondants à employer. Après cela, on procédera à l'analyse des minerais, et avant de procéder au dosage des différents éléments, il sera bon de faire des essais qualitatifs. Ce n'est que lorsqu'on aura déterminé quels sont les corps qui entrent dans leur composition, que les résultats de l'analyse qualitative seront précieux pour le choix de la méthode à employer et pour savoir quel est l'élément sur lequel doit surtout porter le dosage. Ensuite vient la description des divers dosages accompagnée à chaque instant de remarques importantes sur les causes d'erreur et sur les moyens d'éviter ces causes d'erreur.

Enfin, la troisième partie comprend les méthodes d'analyse des produits métalliques, fers, fontes et aciers. Non seulement l'auteur donne les méthodes pour le dosage de ces métaux seuls, mais il s'étend encore longuement sur les analyses des principaux alliages, surtout las ferro manganèse, ferro-chrome, ferro-silicium. Depuis quelque temps, l'introduction non-seulement du chrome, mais encore du tungstène, du titane, du nickel, etc., dans les aciers a pris une grande importance, et l'on sait combien la moindre variation du métal allié peut avoir d'influence sur les propriétés physiques, telles que la résistance, l'élasticité, la conductibilité électrique de l'alliage. Il est donc indispensable d'avoir des méthodes sûres, et surtout l'indication des menus détails du *modus faciendi* pour arriver à la plus grande exactitude possible. Aussi, M. Arth n'a t-il pas reculé, et, c'est ce qui fait surtout l'originalité et l'utilité de son livre, devant les moindres détails, et s'est-il attaché à donner avec un soin minutieux, toutes les précautions à prendre. L'ouvrage se termine par l'analyse des scories, laitiers, etc., et le dosage de l'acide phosphorique dans les scories Thomas.

En somme, nous trouvons dans ce livre tous les renseignements nécessaires pour faire une analyse d'un produit métallurgique avec toute l'exactitude possible. Rien n'y est négligé, jusqu'aux figures qui y sont faites avec un soin particulier. M. Arth a voulu éviter aux chimistes métallurgistes la peine de rechercher dans les nombreux ouvrages les méthodes analytiques les meilleures ; mais il a encore tenu, en praticien qui a dû lui-même faire ces dosages, à in-

diquer les meilleures conditions pour arriver à un bon résultat. C'est un livre qui est appelé à rendre de grands services aux industriels. Il trouvera facilement sa place dans le laboratoire ou la bibliothèque de l'industriel. Du reste, il est imprimé avec soin ; nous n'avons constaté aucun errata, ce qui indique quel minutie l'auteur et l'éditeur ont offerte à cette publication.

F. Thabuis.

Chimie des Matières colorantes artificielles, par A. Seyewetz, chef des travaux à l'École de chimie industrielle de Lyon, et P. Sisley, chimiste-coloriste. — Chez Masson et Cie, Éditeurs :

Cinquième Fascicule : *Matières colorantes dérivées de la quinoléine et de l'acridine* ; *matières colorantes thiozoliques et thiobenzényliques* ; *matières colorantes non classées* ; Noir d'aniline ; Matières colorantes renfermant du soufre (genre cachou de Laval) ; Couleurs dérivées de la coumarine ; Céruléignone et ses dérivés ; Galloflavine ; Canarine ; Orcéine ; Lakmoïde ; Francéines : Violets de morphine et de codeine obtenus par l'action de l'acide nitreux sur les phénols ; Colorants obtenus par oxydation des phénols et amidophénols. — *Additions.* — *Tables des matières.*

Pages 657 à 822. . . . . 6 fr.

Ce fascicule termine l'ouvrage.

La *Chimie des matières colorantes artificielles* forme un volume grand in-8° de 822 pages. Prix 30 fr.

Précis de Bactériologie clinique, par R. Wurtz, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. *Ouvrage couronné par la Faculté de médecine. Deuxième édition*, avec tableaux synoptiques et figures dans le texte. 1 vol. in-16 diamant cartonné à l'anglaise, tranches rouges. 6 fr. — Chez Masson et Cie, Éditeurs, Paris.

La rapidité avec laquelle la première édition de cet ouvrage a été épuisée prouve qu'il a pu rendre quelques services à ceux qui désirent mettre à profit les méthodes nouvelles, introduites en médecine par la bactériologie. La seconde édition qui paraît aujourd'hui a été rigoureusement mise au courant des travaux les plus récents et contient notamment des chapitres nouveaux sur la peste à bubons, l'actinomycose, l'aspergillose, le muguet, la pelade, etc. — Le précis de bactériologie clinique est divisé en trois parties : la première comprend la description du matériel et des méthodes à employer pour prélever les produits pathologiques ainsi que l'étude du sang et du pus. La seconde partie est consacrée aux manifestations locales des maladies infectieuses et à leur bactériologie ; enfin, dans la troisième, l'auteur étudie la bactériologie générale des maladies microbiennes qu'il a divisées en maladies infectieuses dont le microbe pathogène est admis sans conteste et en maladies infectieuses ou présumées telles, dont l'agent causal est encore inconnu ou douteux.

Librairie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris. Envoi franco dans toute l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

Witz (Aimé), Docteur ès-Sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures, Professeur aux Facultés catholiques de Lille. — **Cours supérieur de Manipulations de Physique**, *préparatoire aux certificats d'études supérieures et à la Licence.* (L'École pratique de Physique). 2e édition revue et augmentée. In-8, avec 138 figures ; 1897. 10 fr.

La seconde édition de cet ouvrage montre avec quelle façon il fut accueilli à son début, car il était un des premiers de son genre en France. Depuis son apparition, la rencontre des efforts des savants avec les intérêts de l'industrie a introduit dans l'enseignement des méthodes dont on ne s'était point préoccupé jusque-là, surtout en Electricité et en Magnétisme, aussi ce chapitre a subi les plus importantes modifications dans cette nouvelle édition.

Ce Cours complet de Manipulations comprend maintenant cent onze exercices, au lieu de quatre-vingt-seize.

Ce livre a conservé la physionomie et l'ordonnance simple et méthodique qui avaient recueilli les suffrages bienveillants de ses premiers lecteurs. Les physiciens étrangers ont encore été mis à contribution dans la juste mesure qui convient, en se restreignant à ce qui est devenu classique, comme le dit l'auteur, et c'est ce qui fait la supériorité de son ouvrage. Un Traité de Physique doit faire connaître tous les procédés pour les discuter ; un Cours de Manipulations peut, au contraire, se contenter de n'en appliquer qu'un seul, celui qui paraît le meilleur : c'est la règle que l'auteur c'est imposée.

Anleitung sur mikrochemischen Analyse, par H. Behrens, 4e fascicule, prix 4 fr. 50, Leopold Woss, Éditeur, Hambourg et Leipzig ; forme la suite d'un ouvrage qu'il sera indispensable de posséder dans les laboratoires.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

UNE NOUVELLE

FALSIFICATION DU THÉ

Par **MM. Julien Delaite et Hyac. Lonay.**

(*Bull. de l'Assoc. Belge des chimistes*, avril 1897).

Chargé par l'administration communale de l'examen des substances alimentaires saisies à Liège, l'un de nous a eu l'occasion d'observer une falsification intéressante du thé vert par une feuille étrangère, enrobée de façon à lui donner l'aspect du thé vrai.

Le thé, comme toutes les denrées d'un prix élevé, est sujet à de nombreuses falsifications qui se trouvent décrites dans les traités généraux d'analyses des substances alimentaires, comme Chevalier et Baudrimont, B. Elsner, König, Girard et Dupré, la *Real Encyclopädie der gesammte Pharmacie* et dans quelques ouvrages spéciaux de botanique, comme Macé, Bonnier, etc., dans quelques brochures, thèses ou tirés à part, comme ceux de Brunotte, Colin, Antoine Biétrix et, enfin, dans des articles de revues scientifiques, *passim*.

Mais nous devons dire que la majeure partie de ces travaux sont incomplets, surtout quant à la partie botanique du sujet. Quelques-uns s égarent dans des détails inutiles au chimiste merciologue.

Il est vrai que le nombre des feuilles pouvant servir à falsifier le thé est considérable et qu'il serait difficile, sinon oiseux, de les décrire toutes. Encore faudrait-il décrire les principales et en donner surtout des coupes et des dessins exacts.

C'est dans le but, non de combler cette lacune, mais plutôt d'indiquer la voie à suivre, que nous publions cette note qui appellera d'ailleurs une ou plusieurs notes complémentaires, comme on le verra par la suite.

Le thé est la feuille soumise à une légère fermentation ou non, desséchée et le plus souvent enroulée en des formes variables, du *Thea chinensis* ou *sinensis*, de la famille des Ternstroemiacées-Théées.

Il nous paraît en général peu utile de décrire, comme le font certains auteurs qui s'occupent de l'analyse du thé, les différentes sortes commerciales du produit, souvent très difficiles à distinguer les unes des autres.

Falsifications. — Le prix élevé du thé est, nous l'avons dit, la cause de ses nombreuses falsifications. Celles-ci se divisent en trois catégories :

1° L'addition de substances le plus souvent inertes, parfois nocives, destinées à donner du poids ou de l'œil au produit ;

2° L'addition de thé épuisé ;

3° L'addition de feuilles étrangères sans valeur et leur teinture ou leur apprêt pour leur donner l'aspect du thé véritable.

Parfois des falsificateurs habiles combinent deux ou les trois opérations ; nous en citerons un exemple plus loin. La falsification qui fait l'objet de cette note rentre également dans cette ingénieuse combinaison de duperies.

Parmi les agents inertes, nous citerons l'indigo, le gypse et le curcuma, employés par les Chinois eux-mêmes dans la proportion de 1 cuillerée de gypse, 1 de curcuma et 2 à 3 d'indigo en poudre sur 10 kilogrammes de thé.

Puis la plombagine, le kaolin, le talc ou stéatite, l'oxyde de fer, le sable, la terre. Ces substances donnent au thé, outre un excès de poids, un aspect perlé très apprécié des dégustateurs.

Ces ajoutes sont d'ailleurs inoffensives. Il en est tout autrement du bleu de Prusse, du sulfate de fer, du sulfate de cuivre et du chromate de plomb, qui sont éminemment nuisibles à des degrés divers. On a même signalé l'emploi du vert de Scheele ou arsénite de cuivre. Il est clair que ces falsifications doivent faire l'objet de recherches spéciales.

Les thés épuisés et les feuilles étrangères sont souvent teints au cachou ou au bois de campêche, qui leur donnent l'aspect de thés noirs ; on les trempe dans la gomme ou l'amidon, pour augmenter la teneur en substances extractives et pour faire adhérer les ajoutes pondéreuses.

On a signalé la falsification repoussante, effectuée par les Chinois eux-mêmes, au moyen des excréments de vers à soie (dans le thé poudre à canon). Dernièrement, Boukowski (1) a signalé un thé épuisé, puis bouilli avec du caramel et de l'extrait de campêche, et additionné de verre, de sable et de limaille de laiton ; et un autre, vendu sous le nom de thé pour bain (!), qui était un infâme mélange d'écorce de cannelle, d'orange et de citron, de charbon de terre, d'écorce de sapin, de terre, d'écales de noix, de pépins de citron et de courge, de pelures d'oignons, d'écailles de poissons et de blattes germaniques, ou petits cafards desséchés.

Nous signalons ce monstre merciologique pour sa curiosité.

Thés factices. — Il est certain qu'un nombre considérable de feuilles très diverses peuvent servir à falsifier le thé. De là la très grande difficulté pour l'observateur de déterminer à quelle plante appartient la feuille étrangère qu'il a trouvée.

Voici la liste des différents genres principaux signalés jusqu'à présent comme succédanés du thé :

1. Camellia japonica. (Japon).
2. Chloranthus inconspicuus.
3. Planera crenata. — Orme de Chine. (Caucase.)
4. Epilobium augustifolium. — Épilobe.
5. Salix caprea. — Saule.
6. Prunus spinosa. — Prunellier.
7. Fraxinus excelsior. — Frêne.
8. Sambucus nigra. — Sureau.
9. Populus nigra. — Peuplier.
10. Cratœgus oxyacantha. — Aubépine.
11. Quercus robur. — Chêne.
12. Rosa canina. — Églantier.
13. Epilobium hirsutum. — Épilobe.
14. Fagus sylvatica. — Hêtre.
15. Lithospermum officinale. — Gremil.

(1) *Revue internationale des falsifications*, 1896.

16. Laurus nobilis. — Laurier.
17. Prunus Mahaleb. — Prunier.
18. Æsculus hippocastanum. — Marronnier d'Inde.
19. Olea Europaea. — Olivier.
20. Veronica officinalis. — Véronique.
21. Fragaria vesca. — Fraise.
22. Prunus avium. — Merisier.
23. Prunus cerasus. — Cerisier.
24. Salix amygdalina. — Osier brun.
25. Populus tremula. — Tremble.
26. Malus communis. — Pommier.
27. Quercus pedunculata. — Chêne.
28. Ulmus campestris. — Orme.
29. Vaccinium arctostaphyllos. — Espèce de myrtiller.

Thé falsifié. — L'aspect extérieur du thé qui fait l'objet de cette note n'a rien, au premier abord, d'extraordinairement anormal. Il possède une couleur vert grisâtre, et un aspect perlé comme les thés verts ordinaires. Mais la teinte est un peu plus terne. On y distingue quelques raisins de Corinthe (5.76 °/₀), qui s'y trouvent accidentellement sans doute.

Une observation plus attentive montre cependant une différence entre des fragments frisés, formés de thé véritable, comme nous l'avons vu par la suite, et des globules formés de feuilles roulées en boule dont la cassure présente une couleur brune feuille morte insolite. Nous avons reconnu par après que ces globules se constituaient d'une ou plusieurs feuilles roulées de thé factice.

Le thé une fois projeté sur de l'eau tiède, la différenciation s'accuse. Les fragments de thé véritable s'imbibent vite et la feuille s'étend, tandis que les globules se laissent difficilement mouiller, les feuilles ayant été, semble-t il, intentionnellement roulées avec les doigts.

Par l'action de l'eau, il se détache de toutes les feuilles une poudre gris bleuâtre que nous avons recueillie et analysée.

Nous n'y avons pas trouvé de métaux toxiques (cuivre, plomb), non plus que dans la cendre du thé lui-même. Nous n'y avons déterminé qualitativement que les corps habituels des cendres de végétaux. La cendre, nettement verdâtre, accuse une teneur sensible en manganèse.

Au microscope, la poudre se montre constituée de grains brillants, jaunâtres (sable, terre craquant sous la dent) et de grains bleu violacé que nous avons caractérisés, par comparaison, comme indigo. La quantité de matière était trop petite pour permettre d'autres essais.

Nous pouvons déjà conclure que les feuilles étrangères ont été roulées dans un mélange d'indigo et de terre ou de sable blanchâtres, opération qui sert à leur donner l'aspect gris bleuâtre, perlé du thé vrai.

Par un triage soigneux effectué sur le thé tel quel, nous avons réussi à séparer 68 °/₀ environ de thé factice. Dans cette évaluation, nsus avons partagé la teneur relativement faible des fragments méconnaissables à la vue en deux parties, au prorata des teneurs respectives en thé vrai et en thé faux facilement séparables.

Voici les caractères qui nous ont fait conclure à la falsification.

La forme de la feuille a quelque analogie avec celle de la feuille du *Thea chinensis*, mais le limbe est plus coriace. Certaines de ces feuilles sont pubescentes. La plupart ont le limbe entier, jusqu'aux deux tiers de la hauteur, et légèrement denticulé vers le sommet.

Les nervures secondaires s'écartent de la principale sous un angle plus aigu ; elles s'anastomosent dès l'origine.

En somme, l'aspect général extérieur des deux feuilles est assez différent.

Cette différence s'accentue encore à l'examen microscopique.

Nous n'avons pu, jusqu'à présent, déterminer le genre de la feuille examinée.

Le professeur T.-F. Hanausek a publié récemment (1) une étude monographique très fouillée sur l'anatomie du genre *Vaccinium* et il cite, après le Dr Fabian (2), le *Vaccinium arctostaphyllos* parmi les plantes dont les feuilles, sous le nom de *thé du Caucase*, servent à falsifier le thé de Chine.

Nous avons cru un instant que le thé du Caucase, qu'il décrit très longuement et très minutieusement, était le thé factice cherché. Mais, ayant fait des coupes dans le limbe des feuilles de *Vaccinium arctostaphyllos*, nous nous sommes convaincus que la feuille étrangère n'appartient pas au genre *Vaccinium*.

Conclusion. — Nous croyons donc être en présence d'une falsification nouvelle du thé par une feuille étrangère dont nous ne pouvons, jusqu'à présent, affirmer la nature.

Nos recherches sont rendues difficiles par la multitude des succédanés possibles du thé et par la difficulté que nous avons à nous procurer certains matériaux exotiques indispensables.

Il est, croyons-nous, inutile d'ajouter que nos recherches ont surtout un intérêt théorique, très important d'ailleurs.

En pratique, il suffit au chimiste de constater dans un thé la présence de feuilles étrangères pour qu'il puisse conclure à la falsification, sans avoir besoin d'en spécifier la nature.

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 17 février 1897, nº 14. *Ueber den kaukasischen Thee, nebst Beiträgen zur vergleichenden Anatomie der Vaccinium Blätter.*

(2) *Ztschr. Nahrungsmittel-Unters., Hyg. u. Warenk.* 1894, 8, p. 294.

LA PHOTOGRAPHIE EN COULEURS

Par **M. E J. Wall.**

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LONDRES

(*Journ. of Soc. chem. Ind.*, 1896, p 400).

(*Suite et fin*) (1).

Discussion

Le président, en invitant à la discussion, déclare que cette communication touche de très près le domaine de la chimie, et que plusieurs des membres présents ayant des connaissances approfondies sur ce sujet. il espère qu'ils voudront bien apporter quelques renseignements susceptibles d'éclairer tout à fait l'assemblée sur la question.

M. J. W. Sovibond a suivi la conférence avec la plus grande attention. Ce qui le frappe le plus, c'est le déclin de l'industrie de l'impression en trois couleurs en Angleterre, et son succès en Amérique et sur le continent : il admet, avec M. Wall, que le manque de connaissances techniques est dans une large mesure responsable de cet état de choses. Ayant étudié pratiquement la question, il a été conduit à cette conclusion que l'enseignement de la théorie de Helmholtz comme explication complète du phénomène de la couleur a barré la route du progrès dans ce pays. Il était extrêmement important de trouver qu'en pratique les trois couleurs rouge, jaune et bleue, pourvu qu'elles fussent pures, étaient nécessaires et suffisantes pour donner la reproduction la plus naturelle des couleurs. Il est frappé de la perfection avec laquelle les tons verts ont été reproduits sur certaines épreuves, la reproduction de cette couleur étant le point faible du procédé. Un autre point important, était d'opérer avec des couleurs ayant des degrés d'intensité convenable. Ainsi, pour produire de l'orangé pur, il faut employer du rouge et du jaune d'égale intensité, alors qu'on trouve que le jaune était employé avec une intensité dépassant rarement 16 unités, tandis que le rouge avait souvent une intensité de 32 à 40 unités. Il en résulte que. pour avoir un orangé pur. on doit employer une quantité de jaune double. Il désirerait savoir si le jaune ne pourrait pas être opaque et placé en premier lieu ; ou. s'il en est ainsi, on peut prendre un plus grand soin du pointillage. Deux couleurs transparentes pourraient rester sur le jaune.

M. F. W. T. Krohn désire savoir s'il serait possible d'obtenir par le procédé Lippmann, en prenant des négatifs frais du négatif original au moyen de la lumière réfléchie, les couleurs dans un certain nombre de négatifs au moyen du seul original. Il a fréquemment entendu dire que, sur vingt impressions obtenues par le procédé des trois couleurs, une au plus serait la reproduction de l'original, vu la difficulté de superposer la quantité de couleur convenable. Il aimerait à savoir si ces difficultés ont été surmontées, et s'il serait possible d'obtenir un grand nombre d'épreuves correctes.

(1) Voir *Mercure Scientifique*, juillet 1897, p. 99.

M J D. Geddes, s'en référant à la remarque de M. Krohn, dit qu'il a en main quelques-uns des plus mauvais spécimens qu'il ait rencontrés dans ses préparations. Si M. Wall voulait lui permettre de répondre à la question de M. Krohn, il dirait que, dans le procédé de la collotypie il résulte de son expérience qu'il n'est pas possible d'obtenir des épreuves égales en grande quantité. parce que le collotype abandonne son encre suivant l'humidité et le pouvoir fixatif de l'encre de la gélatine employée. En imprimant le rouge, le bleu et le jaune, chaque dessin diffère du précédent par la quantité d'encre enlevée et l'équilibre est rompu par rapport à l'une ou l autre couleur. Cela se présente plus rarement en employant les blocs, et les spécimens obtenus par cette voie étaient beaucoup plus unis.

M. E. J Wall, en réponse aux vues de M. Lovibond sur la théorie de Helmholtz, qui, selon lui, serait un obstacle au progrès, dit que cela peut être, en effet ; mais que la théorie elle-même est très juste, et que c'est la seule raison pour laquelle il s y est reporté. Au sujet de la nécessité d'avoir les trois couleurs absolument pures, il doit établir que c'est M. Lovibond qui a montré aux fabricants d'encre la possibilité d'obtenir ces couleurs pures. Il a rappelé que la reproduction du vert est le point faible de la méthode, et qu'il y a quelque chose à faire en employant les couleurs pures. Il n'en était pas ainsi auparavant. Quand une plaque avait été sensibilisée pour les couleurs, le vert était la couleur la plus difficile à produire ; on avait toujours eu un manque de sensibilité pour le vert du spectre. Une plaque ordinaire donnerait une bande noire jusqu'à la ligne F, à moins d'un temps de pose anormal, et l'emploi d'un écran épais. Si une plaque est sensibilisée avec une teinture d'éosine (et il n'y en a que trois qui peuvent être employées pour le vert) une bande noire se produit de H à F, et il n'y a que peu de sensibilité dans la région située au milieu de l'intervalle DE, de sorte que l'on obtient toujours une mauvaise reproduction du vert, et cela parce que, jusqu'à une époque qui n'est éloignée de nous que de quelques mois, on ne savait pas rendre le bromure d'argent sensible au vert du spectre. Quand une plaque était sensibilisée à la manière habituelle pour le vert et le jaune, elle montrait toujours un manque de sensibilité dans le vert : c'était un obstacle au développement du procédé des trois couleurs Il fallait ensuite arrêter les rayons bleus pour laisser au vert le temps d'agir. Il a dit qu'une plaque ordinaire n'est pas sensible au vert, mais en fait, il est possible d'obtenir une impression sur du bromure d'argent ordinaire par les rayons rouges, cela étant une question de temps de pose. M Lovibond a rappelé la nécessité pour les trois couleurs d'être transparentes. En théorie, c'est vrai. M. Wall ne pense pas cependant que cela soit d'une nécessité absolue pour le jaune : la raison pour laquelle on imprime d'abord le jaune est sans doute qu'il n'est pas absolument transparent ; il serait très difficile d'avoir un jaune qui fût stable et transparent à la fois. Si les encres étaient absolument transpa-

rentes, il n'y aurait pas nécessité de les superposer dans l'ordre indiquée Un autre membre a demandé s'il ne serait pas possible d'obtenir une reproduction d'une photographie de M. Lippmann sans une seconde manipulation analogue, c'est-à-dire par une nouvelle photographie de l'original. Il s'est occupé de la question et déclare que c'est impossible. Personnellement, il ne voit pas pourquoi il n'en serait pas ainsi, et il espère prochainement soumettre ce point à l'expérience. Le même orateur rappelle qu'on a déclaré ne pas pouvoir obtenir plus de vingt épreuves correctes. M. Geddes a établi selon lui qu'on n'avait guère plus de une épreuve satisfaisante sur trente, parce que la plaque ne prenait pas l'encre également. Avec sa modestie habituelle, M. Geddes s'en rapporte aux plus mauvaises épreuves montrées, mais il ne faut pas oublier qu'il est un des premiers imprimeurs en trois couleurs, et qu'il s'écoulera encore pas mal de temps avant qu'il soit surpassé. L'auteur pense avec M. Geddes que la photolithographie est le procédé de l'avenir, mais qu il a encore besoin d'être travaillé. Il est engagé dans cette voie et espère montrer dans un avenir prochain des photographies en trois couleurs supérieures à celles que l'on voit actuellement. Au point de vue de la stabilité des épreuves, tout dépend des couleurs employées dans la composition des encres. Le rouge est à base de garance ; le jaune le plus employé est le jaune de zinc ; il ne peut rien dire du bleu qu'il a trouvé accidentellement. Quelques-unes des épreuves sont stables, pas toutes cependant. Il a eu avec ces dernières encres des épreuves qui, exposées au soleil pendant sept mois sous un verre, n'avaient pas subi la moindre altération. Un point important de la fabrication des encres est, bien entendu, qu'elles ne s'effacent pas. Au sujet des travaux effectués en France, il a confessé, qu'il ignorait ce qui avait été fait par le procédé des trois couleurs, sans l'aide d'un travail manuel. Tout ce qu'il a vu devait une grande part au travail de l'artiste, soit dans la préparation du négatif, soit dans celle des plaques.

LA PRODUCTION

MINIÈRE ET MÉTALLURGIQUE AUX ÉTATS-UNIS EN 1895 ET 1896 (1)

(*The Mineral Industry*, vol. V, New-York, 1897).

Il ressort du tableau ci-joint, que la valeur totale des produits minéraux exploités aux États-Unis, en 1896, s'élève à 751 731 782 dollars contre 732 941 518 dollars en 1895. Sur le total de 1896, nous trouvons que la valeur des produits non métalliques s'élève à 495 747 553 dollars, et celle des produits métalliques à 255 985 229 dollars Le premier de ces chiffres comprend la somme de 5 millions de dollars comptée pour les divers produits non spécifiés.

Pour arriver à la valeur nette de la production minière et métallurgique de chaque année, il est nécessaire de déduire du total tous les produits dont la valeur a dû être forcément comptée deux fois dans le tableau général. Tels sont, par exemple : le minerai d'antimoine employé à la fabrication de ce métal, la bauxite employée à la fabrication de l'alun et de l'aluminium, le charbon employé à la fabrication du coke, le cuivre employé à la fabrication du sulfate de cuivre, le plomb employé à la fabrication de la céruse, le minerai de manganèse employé à la fabrication du spiegel et du ferro-manganèse (ces deux produits étant comptés avec la fonte), le zinc employé à la fabrication de l'oxyde de zinc, etc., etc.

En calculant avec soin ces réductions, on constate qu'elles s'élèvent à 457 717 371 dollars. Le total général ressort donc à 706 015 411 dollars pour 1896, contre 682 065 118 dollars pour 1895, soit une augmentation de 23 950 293 dollars, ou d'environ 3 5 %. Les chiffres contenus dans le tableau ci joint se rapportent strictement à la production des États-Unis. Dans le cas de l'or, de l'argent, du cuivre et du plomb, il y a lieu de rappeler que ces métaux sont, en partie, obtenus par traitement de minerais étrangers ou par affinage de produits de première fusion importés aux États-Unis. C'est pour cette raison que nous avons classé ces métaux dans une nomenclature spéciale.

Les États-Unis restent à la tête des pays producteurs d'or et d'argent. La production du cuivre est également la plus considérable, puisqu'elle représente plus de la moitié de la production totale du monde entier. Malgré la diminution que l on constatera dans la production de la fonte, les États-Unis restent encore le premier pays producteur de fer. En ce qui concerne la houille, la production est encore un peu inférieure à celle de la Grande-Bretagne ; mais elle s'en rapproche déjà sensiblement et l'aura dépassée sous peu.

Nous allons passer en revue les différents articles de la production américaine.

Produits métalliques.

Aluminium. — La production de ce métal reste entre les mains d'une seule compagnie, bien que certains jugements, rendus récemment, laissent entrevoir la cessation prochaine de cette sorte de monopole. L'installation des chutes du Niatara a permis de produire ce métal à un prix beaucoup moindre, et les récents agrandissements de l'entreprise permettent de faire face à toutes les demandes de l'industrie.

Antimoine. — La production a légèrement augmenté, mais reste encore faible. On traite, actuellement, des minerais californiens et des minerais d'importation étrangère.

Cuivre. — La production du cuivre, en 1896, est la plus considérable que l'on ait jamais enregistrée. Elle s'élève à 212 201 tonnes. Plus de la moitié de

(1) Pour 1895 et 1894 voir *Mercure Scientifique*, septembre 1896. On remarquera que, par suite de corrections faites postérieurement à cette publication, les chiffres relatifs à l'année 1895, diffèrent sensiblement de ceux que nous avons indiqués l'an dernier.

PRODUCTION MINÉRALE DES ÉTATS-UNIS EN 1895 ET 1896

Nos	Produits	1895 Tonnes métriques	1895 Valeur (en dollars) sur le lieu de production	1896 Tonnes métriques	1896 Valeur (en dollars) sur le lieu de production
	Produits non métalliques				
1	Carborundum	102	67 800	550	365 812
2	Corindon	349	53 900	227	35 000
3	Emeri	1.512	119.000	1.406	108.500
4	Grenat	795	39.465	2 578	96.628
5	Pierre à meules de broyage	33.004	290.378	28.306	294.338
6	Pierre à meules d'écrasage	—	15.925	—	14.852
7	Tripoli et terre d'infusoires	1.617	26 049	2.199	31.023
8	Pierre à aiguiser	—	93.303	—	105 201
9	Alun	106 959	3.537 000	70.489	2.331.000
10	Minerai d'antimoine	982	37.905	136	4.750
11	Amiante	602	11.837	652	12.670
12	Pierre à laver	20 097	342.298	22 668	265.805
13	Talc fibreux	36 368	320 000	40 824	375 000
14	Asphalte	23.156	170.500	19.926	66 900
15	Calcaire asphaltique	5 035	16 630	2.829	8.714
16	Sables bitumineux	38 512	159 945	48.189	138 714
17	Baryte (sulfate, carbonate, etc.)	18 371	99 020	19 504	86.000
18	Bauxite	19 100	56 400	17.369	63 384
19	Borax	6.126	742 850	6.921	762 900
20	Brome	179	102 662	249	148 074
21	Ciment naturel hydraulique	1.047 006	4.597 2 5	1.014.723	4.353 377
22	Ciment Portland	135.879	1.430 089	187.365	1.710.151
23	Argile réfractaire	3.402 000	4.500 000	3.628.800	4 800 000
24	Argile à porcelaine	28.035	258 431	26.638	217 551
25	Argile commune	—	60.100 000	—	65.000.000
26	Anthracite	47.081.208	89.250 652	44 321 768	88.105 8 7
27	Houille bitumineuse	124.584.506	123.897 958	125.613 864	115 827 813
28	Cannel-coal	63 274	191.804	49 587	146.488
29	Coke	11.333.900	19.018.276	9.305 809	17.267.401
30	Oxyde de cobalt	2 903	8 640	5 817	16 672
31	Sulfate de fer	12 805	69 846	10.133	52.662
32	Sulfate de cuivre	20 472	1.750 000	21.605	1.949.3 3
33	Minerai de chrome	1.578	16 795	713	7.775
34	Feldspath	22 550	104.082	22 554	112 829
35	Spath fluor	3 628	24.000	3 628	24 000
36	Gilsonite	1.043	34 500	1.542	5.450
37	Graphite cristallin	174	17 286	184	18.225
38	Graphite amorphe	762	4 700	520	3 850
39	Gypse	270.864	974.219	210.152	739.779
40	Minerai de fer	16.243 808	27 979.000	14.884.400	28 567.500
41	Chaux	5.443 164	30.000 000	5.443.164	30.000.000
42	Magnésite	1 995	14.700	1.875	13.435
43	Minerai de manganèse	173 337	328 107	165.126	339.083
44	Mica broyé	335	31.956	398	37.711
45	Mica en feuilles	3	6 400	4	8 405
46	Coton minéral	6.340	74 962	5.400	61 714
47	Monazite	862	114.000	8	875
48	Gaz naturel	—	12 000 000	—	10.000 000
49	Couleurs minérales naturelles	42 705	1.086 767	49.227	973.268
50	Vermillion	107	118 190	87	91.677
51	Céruse	81.314	8 768.056	86 246	7.802 267
52	Blanc de zinc	20 498	1 588 300	15 940	1 259 325
53	Pétrole brut	7 215.896	4[illegible] 624 913	8 3[illegible].631	56 963 137
54	Phosphates naturels	1.015.547	3.2[illegible] [illegible]57	877 574	2 591 262
55	Marne	22 .1[illegible]3	587.790	157 480	4 8 500
56	Pierres précieuses	—	250 000	—	200 000
57	Pyrites	109.088	342.537	119.666	297.853
58	Sel marin	1.535 591	5.643.383	1.416 846	4.828.179
59	Sel gemme	277.443	828.954	279.184	711 919
60	Sable et quartz	532.018	553.128	732.925	1 076 038
61	Ardoise pour toitures	238.576	2.494.243	221 615	2.260.862
62	Ardoises manufacturées	—	392.877	—	467.575
63	Soude naturelle	1.724	47 500	2 722	[illegible]5.000
64	Soude fabriquée	167.0 0	3 841 000	158 975	3 656.425
65	Calcaire, fondants	4.798 724	1 889 262	4.380 548	1 724 625
66	Marbre	—	2.888.114	—	2 600 429
67	Onyx	91	12.000	2[illegible]8	24 000
68	Pierres oolithiques	3[illegible]5.108	1 005 192	308 111	755 891
69	Autres pierres de construction	—	26 [illegible]69 913	—	27 219.484
70	Soufre	1 676	41 [illegible]50	2 845	[illegible]4 200
71	Produits non dénommés	—	500.000	—	5.000 000
	TOTAL	—	488.651.351	—	495.747.553

Production minérale des États Unis en 1895 et 1896 (*suite*).

Nos	Produits	1895		1896	
		Tonnes métriques	Valeur (en dollars) sur le lieu de production	Tonnes métriques	Valeur (en dollars) sur le lieu de production
	Métaux				
72	Aluminium	408	495.000	590	520 000
73	Antimoine	422	70.332	556	85 700
74	Cuivre	175 294	40.616.300	212 201	49.722.582
75	Or (*k*)	70 478	46 830.200	88 272	58.660 637
76	Fonte	9.597.449	103 532.512	8.761 120	91.577.610
77	Plomb	142.298	10.132.768	178 271	10.331.843
78	Platine (*k*)	4.66	2.250	6 21	2.800
79	Mercure	1.779	1 313.589	1 151	1.227 650
80	Argent (*k*)	1.411 057	30.254.296	1.748 710	37.725 178
81	Zinc	74 245	5.942.890	70.432	6.074 219
	Total	—	214.290.167	—	235 985 229

(*k*) Kilogrammes.

cette production est exportée (exactement 50,2 %). Sans les demandes de l'étranger, la production du cuivre eût certainement diminué, au lieu de montrer une augmentation de 21,1 %, sur l'année précédente. C'est également grâce aux demandes d'Europe que les cours se sont maintenus élevés.

Or. — Grâce à l'activité développée dans les régions minières de Californie, à l'accroissement de production des mines de Cripple Creek et d'autres districts du Colorado, grâce enfin aux perfectionnements apportés dans le traitement des minerais de certains états américains et du territoire d'Alaska, la production de l'or, en 1896, s'est élevée à 58 660 727 dollars, soit une augmentation de 11 830 527 dollars sur l'année 1895. Les districts qui ont suscité le plus d'intérêt pendant cette période sont : le district de Cripple Creek (Colorado), le nouveau district minier de Randsburg (Californie du Sud), le district Mercur (Utah), les mines De la Mar (Nevada) et les mines de l'Alaska.

Fer. — Le marché a été moins actif qu'en 1895 et la production de la fonte accuse une diminution de 823 181 tonnes, ou d'environ 8,8 %. Il y a diminution correspondante sur la production de l'acier et du fer fini sous toutes ses formes. Les cours ont également faibli.

Plomb. — La production, en 1896, s'est élevée à 158 271 tonnes, soit une augmentation de 11,4 % sur 1895, malgré la grève des mines de Leadville (Colorado) qui s'est prolongée pendant près de six mois.

Platine. — La production reste faible. Elle provient uniquement de l'affinage des lingots d'or à la monnaie de San-Francisco

Mercure. — Il y a une légère diminution sur 1895. La production entière vient toujours uniquement des mines de Californie

Argent. La production totale s'élève à 89 275 877 onces, dont 56 222 322 onces provenant du traitement de minerais indigènes et 33 053 555 onces provenant du traitement de minerais importés du Mexique ou de la Colombie britannique.

Zinc. — La production s'est élevée à 70 432 tonnes, soit une diminution de 5 % sur l'année précédente. Cette diminution a pour unique cause la réduction des demandes.

Nickel. — La production de nickel (extrait uniquement de mattes canadiennes) s'est élevée à 1 675 tonnes métriques contre 1 235 tonnes en 1895 Grâce à l'entente conclue entre la société française *Le nickel* et l'*Orford Company*, les prix n'ont subi aucun changement.

Produits non métalliques.

Nous ne nous arrêtons qu'aux produits présentant quelque particularité.

Borax. — La majeure partie du borax vient actuellement des mines californiennes, celle du Nevada n'étant plus exploitée que d'une façon irrégulière. Le commerce de ces produits est aux mains d'une seule compagnie, la *Pacific Coast Borax Company* qui a fusionnée, en 1896, avec la société anglaise Redwood.

Coke. — Le seul point à noter est le déplacement graduel du centre de production qui passe de la Pensylvanie à la Virginie. On a beaucoup développé, en 1896, la construction de fours permettant la récupération des sous-produits.

Minerai de chrome. — La production n'est plus que le quart de celle de 1895, et les importations ont augmenté proportionnellement.

Minerai de manganèse. — Même observation que pour le minerai de chrome.

Monazite. — La production est tombée de 860 tonnes en 1895 à 8 tonnes en 1896, les produits de la Caroline du Nord ne pouvant lutter avec les sables brésiliens.

Gaz naturel. — La diminution commence à se faire sentir, en raison de l'épuisement partiel de certains districts.

Pétrole. — Aucun nouveau gisement n'a été découvert pendant l'année 1896, mais les exploitations de Virginie ont été considérablement développées. Quant aux gisements de Tennesee, on n'est pas encore fixé sur leur valeur.

Phosphates naturels. — La production a considérablement baissé, par suite du chômage forcé d'un grand nombre d'exploitations de la Caroline du Sud et de la Floride. Ces chômages sont le fait des cours trop faibles et de la rareté des demandes.

Pyrites. — La production est toujours localisée aux mines de la Virginie et du Massachussets.

Soufre. — La faible production (2 800 tonnes) provient uniquement de l'Utah et de la Louisiane. Les mines de la Louisiane ont, d'ailleurs, été exploitées, en 1896, d'une façon très irrégulière. Les prix élevés des soufres siliciens devraient favoriser la production américaine, et l'on cherche actuellement à mettre en valeur les gisements du Texas que l'on dit être considérables.

SUR LA RICHESSE DU LAIT

EN ÉLÉMENTS MINÉRAUX ET EN PHOSPHATES TERREUX

Par **M. L. Vaudin.**

(*Annales de l'Institut Pasteur*, juin 1897).

D'après le *Dictionnaire de Wurtz* (t II, p. 194) la quantité moyenne des cendres laissées par la calcination est pour le lait de vache de 3 grammes à 9 grammes par litre, la moyenne générale étant de 4 grammes. Ces variations considérables sont indiquées d'après les analyses de Schwartz, Filhol et Jolly, Haidlen, Boussingault, Simon, etc... Il semblerait donc, d'après ces données, que les matières minérales du lait sont éminemment variables dans leurs proportions.

D'autres chimistes, Marchand à Fécamp, Wanklyn à Londres, Méhu à Paris, ont au contraire constaté (Méhu, *Chimie médicale*, 2e édit., p. 169) que les cendres du lait de vache varient dans des limites peu étendues ; d'après eux, la proportion par litre est de 7 à 8 grammes. C'est aussi à ce résultat qu'est arrivé M. Duclaux avec du lait provenant de vaches du Cantal ; il a trouvé les chiffres suivants : 7 gr. 50, 7 gr. 80, 7 gr. 60, 8 gr., 7 gr. 50. (*Le lait*, pp. 186 et suivantes.) Cette constance dans le poids des cendres des laits authentiques qu'il a examinés le fait insister ailleurs (*Annales de l'Institut Pasteur*, 1892, p. 15) sur la nécessité de doser exactement les matières minérales dans la recherche des falsifications du lait.

Les divergences entre les auteurs que nous venons de citer doivent tenir à plusieurs causes de mode opératoire suivi, race, ou même régime alimentaire différent, état maladif de l'animal, etc. Pour apprécier la valeur de ces influences, j'ai effectué le dosage des cendres et des phosphates terreux dans un certain nombre d'échantillons de lait authentique de diverses provenances ; j'ai résumé ces analyses dans le tableau ci-dessous :

ANALYSES DE LAITS DE VACHE DE PROVENANCES DIVERSES

Dosage des éléments minéraux et des phosphates terreux

Nos	Provenance du lait Nourriture des animaux	Eléments minéraux par litre	Phosphates terreux par litre	Epoque des analyses Observations
1	Fécamp. Vach. r. norm. — Orge cuite, son, tourteau . . .	7,80	3,80	Février . . . . (12 à 15 litres par jour.)
2	Arachides, paille, betteraves . . .	7,70	3,75	Mars, même vache.
3	Seigle vert . . .	7,50	3,55	Avril id.
4	Nourriture verte .	7,40	3,40	Juin id.
5	Trèfle incarnat vert	8,10	4,0[illegible]	Mai
6	Nourriture verte .	7,05	3,40	Juin, même vache.
7	id	7,85	3,70	id. id.
8	Chaumont (Hte-Marne) pâturage	7,25	3,30	Septembre 12 à 14 lit. par jour.
9	Lens (Pas-de-Calais), betteraves et paille .	7,60	3,70	Janvier 18 à 20 litres par jour.
10	Gênes Vacherie suisse)	7.66	3,37	Janvier.
11	Milan	7.66	3,40	Février.
12	Hambourg	8	3,50	Janvier.
13	Alexandrie (Egypte) .	7,83	4,10	Mars. Lait riche en matières protéïques. Extrait par litre : 142 gr. 28.
14	New-York	7,71	3.41	Septembre.
15	Mérida (Yucatan) . .	7,74	3,75	Octobre, 6 à 8 litres par jour.
16	Haïti	7,41	3,4[illegible]	Janvier.
17	Lima (Pérou)	7,65	3,35	Mars.

Laits anormaux

18	Fécamp. Nourrit. verte	8,60	»	Novemb. Vach. pleine, dernières traites.
19	id. Tourteaux, betteraves, paille . .	8,50	»	Vache intoxiquée par des tourteaux envahis par des moisissures (Aspergillus).

Les matières minérales ont été obtenues en évaporant 10 cc. de lait dans une capsule de platine et en incinérant le résidu sur la flamme d'un bec de Bunsen. Il est essentiel, si l'on ne veut pas s'exposer à volatiliser les chlorures, que la température ne soit pas portée trop haut, pour cela, on règle la flamme de façon qu'elle ne touche pas la capsule, et on déplace celle-ci de temps en temps quand le charbon a disparu dans les parties les plus chauffées. Ainsi obtenues, les cendres sont blanches, légères, non adhérentes à la capsule ; on les pèse et on les dissout ensuite facilement dans un acide très dilué. Cette solution est placée dans un verre conique et précipitée par l'ammoniaque ; au bout de 24 heures, quand les phosphates se sont rassemblés, on filtre le liquide surnageant, et on lave le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau ammoniacale avant de le recueillir.

On voit que, quelle que soit son origine, le lait de vache normal renferme une proportion d'éléments minéraux habituellement comprise entre 7 et 8 gr. par litre ; la race de l'animal, sa production lactée journalière, la nature du sol et la température du pays dans lequel il vit n'ont à cet égard qu'une influence médiocre.

Le tableau ci-dessus nous fournit en outre d'autres renseignements. Les premières analyses semblent indiquer qu'une vache nourrie à l étable avec une ration alimentaire où les graines dominent donne un lait plus riche en cendre et en phosphate que lorsque cette même vache reçoit une nourriture verte. Les analyses du lait d'un autre animal nourri au pâturage (5-6-7) nous montrent que l'individualité joue un rôle au moins aussi important que l'alimentation, et, en effet, deux chiffres trouvés sont égaux ou supérieures à ceux des analyses 1 et 2.

D'autres éléments du lait subissent-ils des variations parallèles à celles des matières minérales ? Cette question est intéressante à examiner en ce qui concerne les matières protéïques ; on sait, en effet, que le lait d'autres ruminants, celui de la brebis, par exemple, contient une proportion plus élevée de caséïne, et il en est de même des cendres La comparaison des chiffres suivants empruntés à l'ouvrage de M. Duclaux (*Le lait*, pp. 186 et suivantes) :

	I	II	III	IV	V
Matières protéïques par litre =	32,7	33,»	39,»	39.7	41.5
— minérales — =	7 »	7,8	8 »	7,6	7,5

ne nous donne à cet égard que des indications incertaines.

Quelques-uns des échantillons de lait que j'ai examinés ont fait l'objet d'une analyse complète que je rapporte ici :

	Laits normaux		Laits anormaux	
	N° 5	N° 9	N° 18	N° 19
Beurre	35.20	31,50	32.80	5.80
Sucre de lait	50,85	50,10	28 44	48.20
Matières protéïques	36,30	41.60	52,16	44 »»
Cendres	8,10	7,60	8,60	8,50
Phosphates terreux	4.08	3,70	»» »»	»» »»
Extrait par litre	130,45	130,80	132 »»	104,50

Il n'y a donc pas une proportionnalité constante entre la richesse d'un lait normal en matières protéïques et sa teneur en cendres ; on constate bien, quand le lait devient anormal pour des causes diverses, que la caséïne a augmenté en même temps que les éléments minéraux, mais on ne saurait tirer de là des conclusions s'appliquant au lait ordinaire. Il est extrêmement probable que là encore l'individualité joue un rôle prépondérant, ce qui nous explique les différences observées.

En résumé :

1° Le lait de vache normal, quel que soit le pays de production, la race de l'animal, son alimentation, sa sécrétion journalière, etc... renferme une quantité de cendres peu variable comprise habituellement entre 7 et 8 grammes par litre ; dont 3 gr. 3 à 4 gr. de phosphates terreux (phosphates de chaux, de manganèse et de fer précipitables par l'ammoniaque) ;

2° Les causes des faibles variations observées sont, par ordre d'importance, l'individualité et l'alimentation ;

3° Certaines influences normales ou pathologiques, en modifiant la nature du lait, déterminent une augmentation des cendres et des matières protéïques. Cette augmentation n'est pas parallèle d'une façon constante dans les laits normaux.

L'EXPLOITATION DES MINES D'OR

DU TRANSVAAL EN 1896.

La production des mines d'or de la République sud africaine s'est élevée, en 1896, à 2,497 946 onces troy, soit une diminution de 11,905 onces, comparativement à 1895.

Voici quelle a été la part des différents districts aurifères dans cette production, d'une valeur déclarée de 214,925,325 francs.

Witwatersrand	2.277 125 onces	77 798 kilogr.
Vallée du Kaap	121 390 —	3.774 —
Lydenburg	50 387 —	1 567 —
Klerksdorp	38.818 —	1 207 —
Zoutpansberg	5.602 —	174 —
Malmani, Pretoria, Vrijheid	857 —	27 —
	2.494.179 onces	77.547 kilogr.

Le tableau suivant fait ressortir les progrès faits par l'industrie aurifère pendant les treize dernières années :

1884	2 918 onces	91 kilos
1885	1.737 —	54 —
1886	10.032 —	312 —
1887	48.940 —	1 522 —
1889	270.600 —	8.693 —
1890	430 800 —	14.394 —
1891	835.516 —	25.977 —
1892	1 289.498 —	40 092 —
1893	1.575.397 —	48.981 —
1894	2.235 8 3 —	70.448 —
1895	2.509.851 —	78,035 —
1896	2.494.179 —	77 547 —
	12 269 307 —	381.946 —

Le travail accompli dans les mines du Transvaal a été, en 1896 : galeries de mines forées, 164, 940 mètres, puits forés, 57, 935 mètres ; tonnes de minerais extraites, 4,803,033 ; tonnes de minerais traitées mécaniquement, 4,304,368 ; tonnes de résidus traitées chimiquement, 3,050,276 ; tonnes de résidus enrichis produites, 41,582.

Les mines ont employé 73,387 ouvriers (9,375 blancs et 64,012 de couleur), savoir : aux travaux de mines, 65, 319 ; aux batteries, machines, à la cyanuration, 8,030 ; à l'exploitation d'alluvions, 38. Le plus grand nombre de ces ouvriers (62,001) est employé dans le Witwatersrand ; 3,469 sont employés à Klerksdorp, 3,005 au Kaap, 2,564 à Heidelberg, 1,995 à Lydenburg, etc.

FABRICATION DE LA LEVURE PRESSÉE

On sait l'importance tout à la fois pratique et scientifique qu'a prise, industriellement, l'emploi des levures.

. Nous signalerons avec intérêt, à ce sujet, le nouveau procédé de fabrication américain de la levure qui tend à s'introduire dans les fabriques d Europe.

M. Gaston Dejonghe en a rendu compte à l Association des chimistes, d'après une étude parue dans le journal spécial *Alkohol*.

Ce procédé a pour but la fabrication de la levure en n'employant que du maïs comme matière première ; il présente, par suite, une assez grande importance pour tous les pays où l on a toujours du maïs à sa disposition.

Quoique l'on ne puisse pas, par ce système, atteindre les rendements élevés en levure que fournit le procédé allemand pour le travail des grains à moût clair, on arrive cependant, d'après ce que garantit l'inventeur, à une meilleure utilisation de la matière première.

En effet, tandis que dans les distilleries allemandes on obtient un rendement total de 32 à 35 %, on arriverait par le nouveau procédé à 50 %.

Dans ce nouveau système, la moitié de la matière première est soumise au maltage dans une malterie pneumatique à tambours ou à cases.

Le malt saccharifié dans une cuve matière à faux-fond, donne un moult clair.

Les drêches restant sur le faux-fond sont introduites dans des appareils à haute pression où on les cuit à la vapeur ; on les saccharifie ensuite par le malt, et, chassant le tout au filtre-presse, on obtient un deuxième moût clair qui sert comme eau d'empâtage pour la saccharification suivante de maïs malté.

Quand le travail de l'usine est en pleine marche, on n'emploie plus pour l'empâtage que du moût clair faible à la place d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie des matières colorantes artificielles de MM. A. Seyewetz et P. Sisley.

Les deux derniers fascicules de cet ouvrage important ont paru, et l'intérêt qu'ils présentent nous décide à leur consacrer encore quelques lignes, et à compléter ainsi l analyse que nous avons faite, dans le *Moniteur scientifique*, des trois premiers fascicules (février 1897, P. 171).

Le quatrième fascicule, presque tout entier, est consacré aux matières colorantes dérivées de la quinone imide, que les auteurs divisent en quatre groupes principaux : 1° *indamines et indophénols* ; 2° *thiazines et thiazones* ; 3° *oxazines et oxazones* ; 4° *azines*. Ce dernier groupe se subdivise en eurhodines, safranines, indulines, quinoxalines et fluorindines.

Nous signalerons particulièrement les pages relatives aux thiazines, dont le prototype, la *thionine*, a été découvert par M Ch. Lanth, et l'étude très consciencieuse sur le plus intéressant des colorants de cette classe, le *bleu méthylène*.

Nous recommanderons aussi au lecteur le chapitre des safranines, qui donne par le menu les récentes discussions sur leur constitution, suivies jusqu'à ces derniers mois, dans les *Additions* mises à la fin de l'ouvrage (P. 755).

Ce même fascicule contient les matières colorantes dérivées de l'indigotine. Il est presque superflu de dire, que les belles recherches théoriques de Ad. Bœyer et de ses élèves y sont exposées en détail, ainsi que les synthèses plus récentes. Les procédés d'application auraient gagné à être exposés plus rigoureusement. Le procédé d'enlevage des bleus cuvés par l'hypochlorite, attribué à Daniel Kœchlin, ne leur est pas applicable et se rapporte au rouge turc. C'est à Camille Kœchlin que l'on doit le procédé, devenu classique, de rongeants blanc et colorés sur bleus cuvés, qui consiste à imprimer des couleurs à l'albumine, renfermant des poudres colorées, et à passer les pièces dans un bain d'acides sulfurique et oxalique.

Le groupe des oxycétones et des oxyxanthones, auquel se rattachent probablement certains colorants végétaux, maclurine, gaude, phlorétine, etc..., termine le quatrième fascicule.

Le fascicule cinquième et dernier traite d'abord des matières colorantes dérivées de la quinoléine et de l'acridine. Parmi les premières, nous mentionnerons le rouge de quinoléine, qui, malgré son prix élevé, trouve pourtant une application dans la préparation des plaques photographiques, orthochromatiques. Les violets, bleus et verts à l'aldéhyde, soumis à la distillation, donnent des quinoléines : bien que leur constitution reste douteuse, ce fait les rattache aux colorants dérivés de la quinoléine.

Dans le groupe des dérivés de l'acridine, on peut noter spécialement la *phosphine*, qui, dès l'origine, a été trouvée dans les sous-produits de la préparation de la fuctisine.

L'histoire des colorants renfermant du soufre (thiazoliques ou thiobenzényliques) peut se résumer dans celle de la *primuline*, obtenue en chauffant la paratoluidine entre 200° et 250° avec au moins quatre atomes de soufre. Diazotée, cette base donne avec les phénols et les amines des matières colorantes, dont certaines, comme le *jaune Oriol* (dérivé de l'acide salicylique) se fixent au moyen des mordants métalliques.

Le reste du fascicule se rapporte à certaines matières colorantes non classées : *noir d'aniline*, qui méritait peut-être plus de développements. couleurs dites *Cachous de Laval*, préparées en chauffant des matières organiques, comme le son et la sciure de bois, avec une lessive de soude caustique et du soufre, et auxquelles se rattachent les produits de fabrication récente, obtenues par la même méthode, en partant de la paraphénylène diamine, du paramido-

phénol, etc... Nous citerons encore la canarine, l'orcéine et les colorants qui proviennent de l'action de l acide nitreux sur les phénols.

L'ouvrage se termine par des *Additions*, qui mènent le lecteur jusqu'en avril 1897 et qu'il serait intéressant de voir se reproduire chaque année, sous une forme analogue à celle des excellents articles que consacre, dans le *Moniteur*, M. E. Ehrmann aux progrès réalisés dans l'industrie des matières colorantes. La table des matières proprement dite est suivie d'une table alphabétique des matières colorantes, munie de trois colonnes de chiffres rappelant les numéros affectés aux couleurs dans les tableaux, la page où se trouve indiqué le type de préparation de la couleur, et celle où sont décrites les propriétés de la couleur.

Enfin, une table alphabétique des noms d'auteurs, avec renvois aux pages où ils sont cités, complète cet ensemble de dispositions, si aptes à faciliter les recherches.

M. Prud'homme.

La constitution chimique des alcaloïdes végétaux, par M. Amé Pictet, professeur à l'Université de Genève (2e édition, Paris, Masson et Cie, éditeurs, 1897).

Voici un ouvrage de 413 pages d'une lecture facile et qui est indispensable aux lecteurs qui suivent les Revues de M. Ch. Gassmann sur les alcaloïdes dans le *Moniteur scientifique*.

La pyridine et la quinoléine forment les premières bases auxquelles on peut rattacher les premiers alcaloïdes végétaux étudiés. L'hypothèse de Körner attribuant à la pyridine la constitution de la benzine de Kékulé dans laquelle un groupe CH était remplacé par un atome d'azote fut des plus fécondes. La quinoléine bientôt se rattachait à la pyridine comme la naphtaline à la benzine. Les synthèses de Königs serviront de point de départ à toutes les recherches ultérieures et, à côté des corps gras et des substances aromatiques, se constitua bientôt une troisième grande famille de composés organiques.

Dans la première édition de cet ouvrage, l'auteur avait adopté le point de vue de Königs de ne réserver le nom d'alcaloïdes qu'aux bases naturelles qui sont des dérivées pyridiques. Il en résultait que la morphine dont la molécule renferme le noyau de l'oxazine d'après Knorr n'était pas rangée parmi les alcaloïdes. Aussi l'auteur, dans cette nouvelle édition, revient à l'ancienne définition du mot alcaloïde regardant les *alcaloïdes végétaux* comme synonyme de *bases végétales*.

« La nouvelle interprétation à laquelle nous avons cru devoir nous arrêter a eu pour conséquence d'élargir notablement le cadre de notre sujet. Aux alcaloïdes pyridiques, que seuls nous avions considérés dans notre première édition, sont venus se joindre ceux que leur constitution range dans les autres séries des composés du carbone, et ceux, plus nombreux encore, qui n'ont pas livré le secret de leur structure moléculaire intime. Ils ont fait l'objet de chapitres nouveaux que l'on trouvera à la fin de ce volume.

Presque tous les autres articles ont dû être entièrement remaniés pour tenir compte des découvertes de ces dix dernières années, découvertes qui ont été encore plus nombreuses et plus importantes dans le domaine qui nous occupe que dans toute autre partie de la chimie organique. Il suffira de parcourir les articles consacrés à l atropine, à la cocaïne, aux alcaloïdes de l'opium et à ceux des quinquinas, pour se rendre compte des progrès accomplis.

Dans cette nouvelle édition, comme dans la précédente, nous nous sommes efforcés de donner une

image fidèle de l'état actuel de la question, en réunissant et en condensant les données éparses dans les recueils périodiques. Le but de ce travail nous semblerait atteint si nous avions réussi à faciliter à quelques-uns l'étude d'un chapitre de la chimie organique qui peut compter parmi les plus compliqués, mais aussi parmi les plus captivants ».

Contribution à l'étude des tourteaux et farines alimentaires pour le bétail, par Fréd. D'Hont, Directeur du Laboratoire communal de Courtrai. (En vente chez Jules Vermant, éditeur, 24, rue Longue des Pierres, à Courtrai, Belgique.)

L'auteur nous donne aujourd'hui la première partie de son travail. Celui ci comprend quelques notes sur la nature et la composition des principaux tourteaux de graines oléagineuses et sur les autres farines alimentaires pour le bétail ainsi que sur les matières employées pour les falsifier. La seconde partie sera l'exposé des procédés d'analyse sommaire et d'analyse chimique, avec l'examen microscopique. Placé au centre d une contrée de grande consommation, le savant directeur du laboratoire de Courtrai a été appelé à faire de nombreux essais de tourteaux, et a été souvent consulté sur leur valeur, leur pureté, leur emploi.

Comme matières alimentaires les éleveurs ont recours aujourd'hui aux aliments concentrés, et, parmi ceux-ci, les tombeaux de graines oléagineuses occupent le premier rang.

Le commerce des tourteaux se pratiquant sur une vaste échelle, la falsification s'en est dès le principe activement mêlée.

Grossière d'abord, les matières inertes furent ensuite remplacées par des déchets industriels : déchets de la meunerie, des rizeries, matières végétales de peu de valeur.

M. F. d'Hont a donc rendu un grand service en publiant les résultats de son expérience et nous ne pouvons que renvoyer le lecteur à son ouvrage de 105 pages comprenant plus de mille analyses de tourteaux et de farines.

G. B. Bacioni, I. Generi alimentari, note Bromatologiche, Firenze, Stabilimento Tip. g. Civelli — Manuel permettant de reconnaître la pureté et les falsifications des substances alimentaires, par des procédés mis à la portée du public. Il serait désirable qu'il y eut une édition française de ce petit livre.

Cours de chimie organique, par le professeur Œchsner de Coninck. Masson, éditeur, 1897. Supplément, premier fascicule. Nous avons déjà annoncé le cours de chimie organique, professé à la Faculté des sciences de Montpellier. Ce supplément comprend — le glycocolle et sa série. — L'acide cyanacétique. — Les matières albuminoïdes, les fermentations.

Chimie physiologique, 2e fascicule. *Chimie des liquides et des tissus de l'organisme.* Troisième partie, II par le Dr Lambling, professeur à la Faculté de médecine de Lille (Encyclopédie chimique. P. Vicq, Dunod et Cie, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins).

Ce volume de 50 pages vient compléter. « La chimie des liquides et des tissus de l'organisme » de MM. Garnier, Lambling et Schlagdenhauffen. Il comprend dans une première partie : Le sang, la respiration, la lymphe et le chyle. La seconde partie est consacrée aux échanges nutritifs dont voici les chapitres, méthodes pour la détermination des recettes et des dépenses de l'organisme : la ration d'entretien, l'inanition totale, l'alimentation insuffisante, l'alimentation surabondante, les matières minérales. Cette seconde partie se termine par une étude des transformations chimiques des aliments dans l'organisme.

Studien Dampfspannkraftmessungen, de von Wirkner et Georg. Kahlbaum. IIe partie, 1er fascicule. Bâle Schwabe, éditeur, 1897. Ce travail de bénédictin dont nous avons déjà annoncé la première partie, doit prendre place dans tous les laboratoires, aujourd'hui surtout que l'on distille couramment les liquides à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Dans près de 300 pages de tableaux, on trouve les tensions de la vapeur des liquides de la série grasse et aromatique, les pressions étant souvent données de 1/10e en 1/10e de millimètre.

La Parole, d'après le tracé du phonographe, par H. Marichelle, professeur à l'Institution nationale des sourds-muets de Paris. Préface de M. I. J. Marey, professeur au collège de France. (Delagrave, éditeur).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

CHIMISTE français, diplômé de l'Institut Chimique de Nancy, très versé dans la pratique des laboratoires et très au courant de la fabrication générale des papiers et notamment des papiers couchés, demande situation de Chimiste ou de chef de fabrication dans une Papeterie française ou étrangère, ou à défaut dans une autre branche de l'Industrie Chimique. Les meilleures références seront présentées. S'adresser au Bureau du Journal. C. N.

CHIMISTE, connaissant bien le travail d'analyses médicales, industrielles ou agricoles, ainsi que la fabrication des Produits Chimiques, demande situation. S'adresser au Bureau du Journal. E. V.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie.

La fièvre jaune ; résumé de nos connaissances sur sa pathogénie ; son microbe spécifique ; pathologie comparée de l'infection ; par le Dr SANARELLI.

La fièvre jaune, par le Dr HAVELBURG.

Chirurgie :

Sur les corps étrangers de la tunique vaginale du testicule, par le Dr KONDRATZKY. — SCHULTZE : La prostatite dite blennorrhagique suppurée aiguë.

Gynécologie :

FRATKINE : Môle hydatiforme destructive.— MASSÈNE : Grossesse double dans un utérus bicorne. — MARIANTSCHIK : De l'éclampsie post-puerpérale.— YAWORSKY : Un cas de fièvre puerpérale traitée par le sérum de Marmoreck.

Bactériologie et Hygiène :

Sur un procédé pour obtenir de l'eau sans microbes, par le Dr SCHUMBURG. — SCHABAD : De l'infection mixte dans la tuberculose.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr PÉRAIRE.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

DES CAUSES INFLUANT
SUR LE DÉVELOPPEMENT
ÉCONOMIQUE DE LA FRANCE

Par **M. R. Gloria.**

(*Bulletin de la Société Industrielle de Rouen*, mai, juin, 1897).

I

Depuis vingt-cinq ans, de profondes modifications sont survenues dans notre situation économique.

En effet, reportons-nous à 1875 et voyons ce qu'était alors la marine à vapeur des cinq grandes puissances commerciales suivantes : France, Angleterre, Allemagne, États-Unis, Hollande. Le tonnage était à cette époque de trois millions et demi de tonneaux de jauge ; aujourd'hui ce tonnage dépasse onze millions de tonneaux.

On conçoit aisément qu'un tel développement a eu pour effet de faire baisser le taux des frets et par suite les frais de transports internationaux ; de même on comprend que l'accélération de la vitesse de circulation des produits des divers pays a eu un contrecoup funeste pour certains marchés jadis prospères, languissants aujourd'hui, puisque, grâce à l'accélération et au bas prix des transports, le monde entier ne forme plus qu'un unique et immense marché où les produits de toutes sortes tendent à s'uniformiser.

Si, d'autre part, nous poursuivons cette revue rétrospective, quels progrès ne constaterons-nous pas dans la banque, ce merveilleux instrument, non seulement de crédit — il ne faut jamais demander à ce dernier plus qu'il ne peut donner, mais aussi de simplification des transactions. Nous avons été témoins de la formation d'importants établissements, fondés sur des capitaux énormes, dont l'appétit était grand, qu'il fallait faire vivre et surtout rendre productifs : de là, la création de ce que j'appellerai la banque cosmopolite qui, ne pouvant songer à utiliser ses disponibilités à l'intérieur du pays, prêta aux pays neufs, ouvrit à la colonisation des crédits presque illimités, et facilita ainsi la mise en valeur de vastes territoires, naguère tributaires du vieux monde. Qu'il me suffise de dire qu'en 1875, les capitaux prêtés par l'Europe à l'Asie, à l'Australie et aux populations Sud-Américaines étaient de trente millions environ, aujourd'hui ce chiffre atteint cinquante milliards.

Mais le progrès ne s'est pas affirmé seulement en ce qui touche l'extension de la marine à vapeur, le développement de la banque, les conceptions financières de haute envergure, il a plus rapidement marché encore que cela, et, le mouvement intellectuel aidant, nous avons vu des industriels, des ingénieurs, des agriculteurs, se charger de l'organisation économique des jeunes nations. Ces hommes instruits et mus par une généreuse initiative ont inculqué aux indigènes nos modes de fabrication ; ils ont créé des écoles, monté et exploité des usines, mis en valeur de vastes domaines agricoles ; on a construit des chemins de fer, creusé des canaux, outillé des ports ; en un mot, l'étranger a été mis en mesure d'utiliser, pour son grand profit, cette marine à vapeur dont je parlais plus haut, et dont le service s'effectue d'autant plus rapidement, que les chemins de fer qui desservent les ports de ces pays ont vu leurs réseaux se développer dans des conditions exceptionnelles depuis vingt-cinq ans.

Ainsi, en 1875, l'ensemble du réseau ferré de l'Australie, de l'Asie et de l'Amérique, était de 150000 kilomètres ; aujourd'hui sa longueur totale est de 460000 kilomètres.

Aussi ne devons-nous pas nous étonner de la progression des exportations de ces pays.

En 1875, les Indes anglaises, le Japon, l'Australie, le Canada, les États-Unis de l'Amérique du Nord exportaient pour sept milliards de francs de leurs produits ; aujourd'hui leur exportation a plus que doublé.

Cette extension commerciale et industrielle est évidemment une conséquence de la civilisation et du progrès universel ; à ce point de vue, il convient de s'en féliciter ; mais sans perdre de vue que si participer à une œuvre de cette envergure est un titre de gloire à l'honneur de notre pays, il ne saurait suffire à assurer son existence, puisque nos acheteurs de jadis, non seulement ne nous passent plus d'ordres d'achat, mais sont prêts à devenir nos fournisseurs.

C'est contre cette éventualité qui, sous certains rapports et pour quelques produits spéciaux, peut avoir des avantages, qu'il faut nous prémunir ; et nous n'atteindrons efficacement ce but, qu'en nous protégeant raisonnablement et en surveillant très attentivement l'économie de nos traités de commerce avec les nations étrangères.

Or, étant donné que les importations excèdent toujours nos exportations — voir à ce sujet mon étude de 1895 sur cette même question — il est permis de se demander si notre commerce et notre industrie sont suffisamment défendus sous ce rapport ? Sans aucun parti pris de critique, je crois pouvoir répondre négativement ; et c'est pour essayer de le démontrer que je vais, par un exemple nouveau, ajouté à celui du traité franco-suisse, mettre en parallèle le mouvement commercial de trois grandes puissances, et voir si les progrès réalisés en ce sens par l'une d'elles, l'Allemagne, n'auraient pu être enrayés.

II

Je procéderai par comparaison, et j'examinerai quelle a été, de 1886 à 1895, importations et exportations comprises, l'importance du mouvement commercial de la France, de l'Allemagne et de l'Angleterre. Voici les chiffres :

	1886	1895
France.	7,456 millions	7,093 millions
Allemagne . . .	7,239 »	9,142 »
Angleterre . . .	15,606 »	17,717 »

D'où en dix ans, une différence en moins pour la France de 363 millions, ou 5 % ; une augmentation de 1 903 millions pour l'Allemagne, ou 26 % ; enfin

une plus value de 2 111 millions pour l'Angleterre, ou 13,50 %.

Consultons maintenant le mouvement des exportations des nations susdites pendant la même période de dix ans, 1886-1895.

	1886	1895
France	3,248 millions	3,373 millions
Allemagne . . .	3,686 »	4,087 »
Angleterre . . .	5,264 »	5,694 »

De ces chiffres il résulte :

1° Pour la France, une progression de 125 millions, ou 3,85 %.

2° Pour l'Allemagne, une augmentation de 402 millions, ou 10,93 %.

3° Pour l'Angleterre, une progression de 330 millions, ou 6,15 %.

C'est, en définitive, l'Allemagne qui, sur le terrain des exportations comme sur celui des importations et exportations additionnées a la plus forte progression, égale, dans ce dernier exemple, à celles de la France et de l'Angleterre réunies.

L'Allemagne tend donc à occuper une place de plus en plus prépondérante sur le marché du monde ; suivons pas à pas son développement.

Voici un relevé extrait des statistiques officielles de l'Empire, qui nous fournira une idée du mouvement ascensionnel de son commerce pendant ces dernières années.

Années	Importations		Exportations	
	Tonnes	Valeur en marks	Tonnes	Valeur en marks
1892	29.509,912	4.227.000,000	19.891,616	3.150.100,000
1893	29.815,557	4.134.100.000	21 361,544	3.244.600,000
1894	32.022,502	4.285.400,000	22.883,715	3.051.500,000
1895	32.536,996	4.246.100,000	23.829,907	3.424.100,000
1896	36.407,512	4.573.400,000	25.718,533	3.631.600,000

De 1894 à 1896, les importations ont progressé de 4 millions de tonnes représentant 288 millions de marks, tandis que pendant la même période les exportations s'élevaient de trois millions de tonnes et de 580 100000 marks.

On le voit, l'augmentation est considérable, puisque la moyenne d'augmentation des exportations des deux dernières années, 1895-1896, excède de 379 000 000 de marks la moyenne des trois années antérieures, 1892 à 1894 inclus.

Mais, dira-t-on avec raison, de quel côté se portent et réussissent le mieux les efforts de l'Allemagne ? Car, si signaler le mal est bien, en déterminer les causes afin d'y remédier serait évidemment plus désirable encore. Je vais donc essayer de préciser ce point.

III

L'Allemagne, grâce à la méthode qu'elle observe dans toutes ses entreprises, grâce au nombre, à la ténacité de ses voyageurs, grâce à l'organisation de ses représentants commerciaux à l'étranger, a obtenu des résultats sérieux en Extrême-Orient ; toutefois, il convient de remarquer que l'extension commerciale du Japon est de nature à lui suggérer les inquiétudes les plus justifiées ; tandis que la France peut espérer voir sa prépondérance augmenter dans ses régions si notre grande colonie de l'Indo-Chine est habilement gouvernée, et si les efforts des chambres de commerce, joints à l'initiative individuelle, réussissent à y faire apprécier nos produits.

Tournons-nous du côté de l'Europe et voyons ce qu'est l'œuvre commerciale de l'Allemagne ? Tout d'abord, nous constaterons un mouvement d'expansion considérable vers l'Angleterre, le pays minier et métallurgiste par excellence qui, néanmoins, reçoit maintenant des quantités énormes de rails d'acier et de machines de provenance allemande. En France, l'Allemagne importe pour un chiffre de produits à peu près à celui que nous lui expédions nous-mêmes. Ainsi, la moyenne des dix dernières années, 1887 à 1896 inclus, accuse aux importations 331 millions 170 mille francs et aux exportations 336 760000 francs. On le voit, la balance pencherait plutôt de notre côté (1).

Voyons quelle est la situation du côté de la Russie, c'est-à-dire quelle est l'importance du commerce de cette nation à laquelle nous avons si largement prêté.

De 1887 à 1896 inclus, les importations de la Russie en France ont été de 209 millions 800 000 fr., alors que la moyenne de nos exportations n'atteignait que 17 millions 800 000. En 1896, nous avons reçu de la Russie pour 178 millions de produits et lui en avons expédié pour 25 millions, alors que notre alliée demandait à l'Allemagne pour 500 millions de marchandises.

Évidemment, ces chiffres se passent de commentaires, mais on peut en déduire ceci : c'est que si la situation que je viens d'exposer était, sinon renversée — ce qui serait trop demander étant donné la proximité de la Russie et de l'Allemagne — tout au moins modifiée, la balance de notre commerce extérieur serait singulièrement plus avantageuse qu'elle ne l'est.

Examinons donc ce qu'est l'importance du commerce extérieur total de la Russie. Il se décompose comme suit pour les trois années 1893-1894-1895 :

Année 1893	635 millions de francs	
» 1894	774 »	»
» 1895	933 »	»

Soit une progression de 298 millions en trois ans, composée, remarquons-le bien, de 200 millions représentant les achats de la Russie à l'Allemagne, et

(1) Incidemment, il est bon d'observer que notre situation commerciale, vis-à-vis de l'Angleterre, est infiniment supérieure à celle que nous occupons à l'égard de l'Allemagne. Ainsi en 1895, le commerce entier de la France se chiffre par 7093 millions de francs. L'Angleterre seule participe à ce mouvement pour 1914 millions. En effet, nos voisins d'outre-mer, seuls, nous ont acheté, en 1895, pour 1252 millions de produits et ne nous en ont vendu que pour 662, y compris les produits de leurs colonies.

Il n'y a lieu de tenir compte de ce fait dans les relations que nous entretenons avec le Royaume-Uni, et c'est pourquoi j'ai cru utile de le signaler ici.

100 millions seulement pour les achats de cette dernière puissance à la Russie.

Voici d'ailleurs par année le détail des chiffres des achats russes à l'Allemagne :

Année 1893.	268 millions
» 1894.	380 »
» 1895.	466 »

En 1896, ce chiffre excèdera 500 millions.

Or, si nous comparons ce chiffre de 500 millions de produits écoulés en 1896 par l'Allemagne en Russie, avec celui de 20 millions à peine atteint par notre exportation chez cette dernière puissance, nous avons un parallèle, sinon décourageant, mais de nature à provoquer chez nous les plus sérieuses réflexions, et nous sommes fondés, vis-à-vis d'une pareille constatation, à nous dire que si la Russie nous demandait, au lieu de s'en approvisionner en Allemagne, les tissus de laine, de coton, les laines, certains ouvrages en métaux, etc., la position de la balance économique inclinerait moins du côté de nos voisins de l'Est.

Comment alors remédier à une situation évidemment inégale et, en tous cas, défavorable à la France?

La réponse à cette question si naturelle nous ramène directement à cette cause déjà désignée dans mon étude de 1895 et formulée ainsi :

« Economie des traités de commerce avec les nations étrangères ».

Il est donc intéressant de parler ici des situations respectives, au point de vue commercial, entre la France, la Russie et l'Allemagne.

A cet égard, je citerai, ce qu'écrivait dernièrement un économiste réputé, M. Jules Roche (1) :

« En 1894, écrit-il, l'Allemagne a conclu avec la Russie un traité de commerce dont les éléments sont merveilleusement calculés pour servir d'une façon spéciale les intérêts allemands sans que la clause de la nation la plus favorisée puisse efficacement nous profiter. Sans doute, le droit pur nous attribue les mêmes avantages qu'aux Allemands ; mais en fait, par le choix des articles, par leur détermination, par l'état des industries favorisées, notre droit reste platonique.

« Nous avons bien, nous, notre traité du 17 juin 1893 avec la Russie, mais il est aussi insuffisamment conçu que possible, soit au point de vue des catégories de marchandises françaises, soit au point de vue des tarifs. C'est ce traité, par exemple, qui fixe à 5 fr. 60 le droit de douane, par bouteille de vin mousseux, et à 1 fr. 80 par bouteille de vin non mousseux.

« Il était facile de faire un an plus tôt, en 1892, un traité de commerce sérieux, véritablement efficace ; les voies avaient été officieusement préparées ; M. de Witte, ministre des finances, était parfaitement disposé, il avait même demandé que la France lui envoyât un délégué spécial pour préciser les détails ; nous avions alors entre les mains un instrument matériel important de négociations : tout cela avorta pour des raisons inutiles à dire ici, mais auxquelles la Russie est absolument étrangère, et l'on n'aboutit, en 1893, qu'aux dispositions encore en vigueur, dont le résultat fut de faciliter le traité de commerce avec l'Allemagne en 1894. »

Cet exemple vous prouve quelles conséquences peut avoir pour notre commerce et notre industrie l'insuffisance des traités avec les puissances du monde entier ; un seul de ces traités, mal étudié, suffit à troubler profondément l'équilibre de notre commerce extérieur, à faire souffrir notre industrie et à provoquer les déplacements, les disparitions même dont se préoccupe à juste titre la Société Industrielle de Rouen.

(*A suivre*).

(1) *Mercure Scientifique*, mars 1897.

LA CIRE EN ANNAM

Un produit très recherché en Annam par le commerce, mais n'ayant, jusqu'à présent, qu'un écoulement restreint, existe au Phu-Thuong et dans les pays voisins : c'est la cire.

Les abeilles vivent à l'état sauvage dans ces régions couvertes de forêts et de roches calcaires, et établissent leurs essaims, tantôt dans des anfractuosités de rochers, tantôt dans les troncs pourris ; plus souvent encore ils sont suspendus tout simplement aux branches des arbres ; il n'est pas rare de trouver jusqu'à dix essaims sur le même sujet.

Les indigènes ne se livrent pas à l'agriculture, autant par paresse que par l'idée qu'il n'y a pas à s'occuper de ce que la nature dirige elle-même.

La récolte de ce produit qui a lieu en toute saison, mais principalement au mois de mars, constitue une véritable destruction ; les abeilles sont asphyxiées pour rendre la capture plus facile et sans danger ; aucun soin n'est pris pour séparer le miel de la cire : le rayon entier est fondu et le produit qui en est obtenu constitue une cire peu claire, peu onctueuse, renfermant des quantités de corps étrangers qui en altèrent la finesse.

Le commerce n'en tire, par conséquent, qu'un produit très inférieur qui donne néanmoins lieu à de nombreuses transactions : son écoulement se fait principalement par la voie du Mékong sur Bangkok et Ou-Bong, où il atteint le prix énorme de 4 francs le kilog.

Muongs et Laotiens ne recueillent pas, quant à présent, le miel dont le débouché se trouverait si facilement sur les grands marchés de l'Extrême Orient. Il serait possible, sans doute, sous l'impulsion d'acheteurs européens, de leur enseigner et de leur faire pratiquer un mode plus rationnel de récolte qui fournirait à la fois un produit nouveau pour le mouvement économique et une importante source de revenus pour les indigènes.

Sur les marchés de Cua-Kao, la cire se vend de 1 piastre à 1 p. 20 le poids d'une ligature en zinc, soit 1 kil. 500 ; au Tran-Ninh, son prix moyen ne dépasse pas pas 50 centimes le kilogramme.

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. Francs.
Brome	23.600	19.500	106 200
Bromures	7.400	7.700	35.150
Iode brut ou raffiné	2.800	4 600	86 800
Iodures et iodoforme	200	—	6.400
Phosphore blanc	200	100	1.000
Acides acétique	211.900	305.300	72.046
Acides arsénieux	228.900	247.500	125.875
Acides borique	273.700	277.700	147.798
Acides chlorhydrique	1.052.700	1.243.400	42.108
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.451.900	1.126.000	740.469
Acides citrique cristallisé	100	—	300
Acides gallique cristallisé	1.300	1.100	4.810
Acides nitrique	327.000	316.700	68.670
Acides oléique	1.075.700	558.200	365.738
Acides oxalique	269.200	309.800	201.900
Acides stéarique	107.300	42.900	80.475
Acides sulfurique	1.539.200	1.893.800	61.568
Acides tannique	74.000	95.000	74.000
Acides tartrique	4.600	5 500	11.592
Extrait de châtaignier, etc.	1.204.600	1.322.900	204.782
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	45.000	46.400	121.500
Oxydes de cobalt pur	3.400	2 100	81.600
Oxydes de cuivre	16.100	6 200	16.583
Oxydes d'étain	55.900	43.300	148.694
Oxydes de fer	528.800	452.800	74.032
Oxydes de plomb	815.100	939.700	260.832
Oxydes d'urane	2.400	2.100	73.440
Oxydes de zinc	518.900	367.500	243.883
Bioxyde de barium	155.400	141 900	155.400
Ammoniaque (alcali volatil)	45.500	102.000	8 845
Potasse et **Carbonate** de potasse	743.600	422.500	334 620
Cendres végétales vives ou lessivées	9.800	18.500	294
Salin de betteraves	1.766.100	1.471.700	264.915
Soude caustique	529.800	506.200	121.854
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	500	700	30
Soude naturelle ou artificielle raffinée. Sel de soude	86.700	57.800	7.803
Soude naturelle ou artificielle raffinée. Cristaux de soude	9.000	23.100	360
Natron	12.700	26.300	381
Bicarbonate de soude	724.400	610.300	152.124
Sels de soude non dénommés	201.500	215.500	18 135
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	95 800	87.600	143.700
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	1.000	1.700	2.500
Sels ammoniacaux bruts	13 370.100	7 336.600	3.075.123
Sels ammoniacaux raffinés	115.700	165.500	115.700
Sels d'étain	2.200	3.700	2.618
Acétate de plomb	56.900	33.700	27 881
Alcool méthylique	223 500	120.600	140.805
Alumine anhydre	179.900	130.600	89.950
Alun d'ammoniaque ou de potasse	32.700	17.500	4.251
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	52.100	41.400	15 630
Borax mi-raffiné ou raffiné	142.300	144.700	64.035
Borate de chaux	2.533.400	185 300	506.680
Carbonates de magnésie	103.100	45.500	61.860
Carbonates de plomb	575.000	593.800	207.000
Chlorures de chaux	783.000	895 100	140.940
Chlorures de potassium	5 583 500	6.116.300	893.360
Chromates de plomb	21.300	19.100	21.300
Chromates de potasse et de soude	1.345.800	1.426 600	901.686
Éther acétique et sulfurique	640	2.000	640
Chloroforme	100	600	300
Collodion	1.400	2 800	1.400
Glycérine	144.000	219.100	155.520

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1897 kilog.	1896. kilog.	1897. Francs.
Brome	300	—	945
Bromures	1.900	1.000	6.308
Iode brut ou raffiné	—	200	—
Iodures et iodoformes	4.000	3.700	102.400
Phosphore blanc	91.700	112 500	336.539
Phosphore rouge	17.000	8.900	130.050
Acides acétique	104.700	94.800	43.974
Acides arsénieux	13 700	4 900	7.535
Acides borique	55.900	39.400	35.217
Acides chlorhydrique	576.300	630.000	23.815
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	33.000	27.500	16.830
Acides citrique cristallisé	40.700	46 800	109.890
Acides gallique cristallisé	3.300	200	11.550
Acides nitrique	434.600	285 500	91.266
Acides oléique	3.166.000	2.038 400	1.076.644
Acides oxalique	12.000	4.400	8.640
Acides stéarique	872.400	694.400	654.300
Acides sulfurique	2.077.700	1.746.900	103.885
Acides tannique ou tanin	5.400	18.500	10.584
Acides tartrique	322.800	347.800	842.508
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	10.657.900	11.495.100	1.811.843
Oxydes de colbat safre, smalt et azur	500	300	1.350
Oxydes de colbat pur	5.800	100	125.280
Oxydes de cuivre	4 200	10.900	4.704
Oxydes de fer	33.400	83.400	4.676
Oxydes de plomb	491.500	607.700	157.280
Oxydes de zinc	613.400	578.700	318.968
Bioxyde de barium	43.700	12 500	41.078
Ammoniaque (alcali volatil)	220.100	94.800	41.819
Magnésie calcinée	45.900	15.900	64.260
Potasse et **Carbonate** de potasse: Angleterre	2.716.900	2.624.500	
Potasse et **Carbonate** de potasse: Belgique	4.702 200	5.197.500	
Potasse et **Carbonate** de potasse: Autres pays	275.000	459.000	
TOTAUX	7.694.100	8.281.000	2.769.876
Cendres végétales vives ou lessivées	59.700	27.600	1.791
Salin de betterave		9.000	—
Soude caustique	2.945.700	2.633.000	736.425
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) brute	481.100	842.200	28.866
Soude naturel. ou artificielle raffinée. Sel de soude	10.343.300	13.525.900	930.897
Soude naturel. ou artificielle raffinée. Cristaux de soude	4.314.900	2.879.600	215.745
Natron	5.400	30.500	216
Bicarbonate de soude	47.100	54.300	9.891
Sels de soude non dénommés	1.600.400	2.891.700	144.036
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	686.513	665.914	1.029.770
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	158.819	121.479	397.048
Sels ammoniacaux bruts	2.641.000	4.725.700	633.840
Sels ammoniacaux raffinés	21.700	23.200	21.700
Sels de cobalt	3.000	—	67.500
Sels d'argent	4.700	3.100	296.100
Sels d'étain	31.300	32.800	38.499
Acétates de cuivre brut	153.900	162.100	138 510
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	86.600	90 500	101.322
Acétates de cuivre cristallisé	54.300	72.600	92.853
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	122.700	133.800	60.123
Acétates de soude	347.300	553.300	86.852
Acool méthylique	290.200	—	162 512
Alumine anhydre	200	100	84
Alun d'ammoniaque ou de potasse	152.600	90.400	21.364

Importation (Suite).

Marchandises et provenances. —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Nitrates de potasse	723.100	1.826.500	303.702
Nitrates de soude, Chili	100.028.700	152.343.300	
Nitrates de soude, Autres pays	18.600	1.348.300	
Totaux	100.047.300	153.691.600	21.009.933
Oxalate de potasse	63.200	44.500	63.200
Silicate de soude ou de potasse	165 000	89.700	16.500
Sulfates d'alumine	729.300	644.400	65.637
Sulfates de cuivre	25.669.600	28.093 200	10 011.144
Sulfates de fer	27.000	817.400	1.350
Sulfates de magnésie calciné	521.900	537.700	46.671
Sulfates de potasse	1.346.700	1.122.800	309.741
Sulfates de soude	86.500	78.100	3.460
Sulfate et autres sels de quinine	—	—	—
Sulfite et bisulfites de soude	23.400	22.000	2.808
Hyposulfite de soude	13.600	6.000	3.672
Sulfure de mercure en pierres	400	—	2 800
Sulfure de mercure pulvérisé	10.500	10.500	63.000
Tartrates de potasse, Lie de vin	3 844.500	4.492.400	845.790
Tartrates de potasse, Tartre brut	656.500	819.400	919.100
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	114.600	78.500	169.608
Tartrates de potasse, Crème de tartre	114.100	54.500	195.111
Prussiate de potasse	27 600	51.300	44.160
Superphosphates de chaux	56 263.400	63.942.800	3.375.804
Engrais chimiques	31.023.700	12.384.900	3.102.370
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	10.937.300	13.171.700	1.093.730
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	719.600	732.400	3.166 240
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	28.600	34.600	171.600
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Kil.	23.100	28.100	559.944
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Fr.	329.300	203 300	329.300
Produits chimiques non dénommés, autres, Id.	200	—	15.038
Produits chimiques non dénommés, autres, Fr.	2.242.200	2.371.400	2.242.200

IMPORTATIONS DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Cochenille	181.310	136.500	589.258
Kermès animal	460	950	920
Indigo. Indes anglaises	568.390	1.120.710	
Indigo. Autres pays	274.040	331.620	
Totaux	842.430	1.452.330	8.424.300
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	—	—	—
Cachou en masse	1.942.650	3.043.970	874 193
Rocou préparé	138.230	139.900	88.467
Orseille préparée humide en pâte	5.740	7.430	2.985
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	240	320	384
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	1.610	190	2.190
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Autres	50.780	52.930	60.936
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	10	—	28
Teintures dérivées du goudron de houille, Alizarine artificielle	59.110	81.340	177.330
Teintures dérivées du goudron de houille, Autres	498.720	484.650	3.117.000
Outremer	87.150	88.080	104.580
Bleu de Prusse	21.550	24.760	64.650

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Alunite calcinée ou moulue	200	—	12
Borax. brut	84.400	149.900	37.980
Borax. mi-raffiné ou raffiné	75 300	50.400	33.885
Borate de chaux	11 500	20 700	2.300
Carbonates de magnésie	6.700	5.200	4.556
Carbonates de plomb	1.112.000	1.154.400	400.320
Chlorates de potasse	523.000	290.300	575 300
Chlorates de soude, de baryte et autres	288.100	430.300	409.770
Chlorures de chaux	6.839.800	5.769.700	1.367.960
Chlorures de magnésium	15.100	29.900	906
Chlorures de potassium	103.900	188.000	16.624
Chromates de plomb	155.200	43.900	155.200
Chromates de potasse et de soude	5.900	4.500	4 248
Éther acétique et sulfurique	17.000	27.700	28.900
Chloroforme	1.800	1.200	5.346
Collodion	2 000	800	3.400
Glycérine	2.823.700	2.897.500	3.303.729
Kermès minéral	100.500	76.600	170.850
Nitrates de potasse	469.100	341.800	201.713
Nitrates de soude	3.004.700	3.138.600	630.987
Oxalate de potasse	2.500	500	2.500
Pyrolignite de fer	500.000	600.300	25.000
Pyrolignite de plomb	96 900	10.700	45.543
Pyrolignite de chaux	15 500	51.400	2.170
Silicates de soude ou de potasse	129.800	157.800	14.278
Sulfates d'alumine	4.200	1.600	378
Sulfates de cuivre	986.600	1 270.200	404 506
Sulfates de fer	822.400	1.177.200	41.120
Sulfates de magnésie calcinée	207.900	100.300	18.71
Sulfates de potasse	188.100	180.100	41.382
Sulfates de soude	10.483 500	8.774.000	524.175
Sulfates de zinc	20.800	45.300	2 912
Sulfate et autres sels de quinine	11.700	6.200	491.400
Hyposulfite de soude	7.300	15.400	2.263
Sulfure de mercure pulvérisé	4.700	1.100	27.072
Tartrates de soude, Lie de vin	512.000	470.500	112.640
Tartrates de soude, Tartre brut	2.295.300	2.014.400	3.098.655
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	3.600	1.900	5.508
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	1.005 600	954.300	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	537.000	374.800	
Totaux	1.542.600	1.329.100	2.637 846
Tartrates de soude, Autres	1.900	2.100	5.130
Prussiate de potasse	107.300	21 700	171.680
Superphosphate de chaux	34.243 300	28.850.500	2 397.031
Engrais chimiques	38.087.100	6.556.200	3.808.710
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	829.600	689.800	398.208
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	97 100	76.700	124 288
Celluloïd brut	32.900	15.300	236 880
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	13.600	4.900	457.776
Produits chimiques non dénommés, autres	2.930.700	1.962.000	1.494.657

EXPORTATIONS DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Cochenille	107.600	121.900	349.700
Kermès animal	—	—	—
Indigo	148.100	160.100	1.258.850

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Carmins	communs	4.230	1.290	21.150
	fins	30	60	1 200
Vernis	à l'alcool	7.140	12.750	17.850
	à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	519.750	562.430	779.625
Encre	à dessiner en tablettes	1.500	390	15.600
	à écrire ou à imprimer	17.890	30.090	35.780
Noir	d'imprimeur en taille-douce	3.420	3.070	5.472
	d'Espagne et de fumée	495.650	385.600	163.565
	minéral naturel	59.440	70.390	8.322
Crayons	simples en pierres	37.010	31.670	33.309
	composés à gaine de bois	61.750	61.030	185.250
Mines pour crayons (noires et de couleur)		840	580	840
Charbons préparés pour éclairage électrique		30.520	12.440	61.040
Ocres broyées ou autrement préparées		325.040	256.010	19.502
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre		133.110	132.860	23.960
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes		14.790	7.510	15.086
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse		58 000	36.980	19.720
Talc pulvérisé		1.624.670	1.723.770	81.234
Couleurs	broyées à l'huile	42.220	41.880	34.198
	en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	26.370	49.760	17.668
Couleurs non dénommées	Kil.	46 500	51.910	465 000
	Fr.	164.890	189.060	164.980

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances		1896. kilog.	1895. kilog.	1896. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille		169.400	138.400	83.006
Curcuma	en racine	87.300	262.900	20.079
	en poudre	1.600	2.800	400
Quercitron		508.500	539.000	66.105
Lichens tinctoriaux		193.400	86.600	83.162
Écorces à tan, moulues ou non	Belgique	414.900	403.000	
	Algérie	3.397.600	1.777.700	
	Autres pays	240.000	995.800	
Totaux		4.061.500	3.876.500	406.150
Sumac, Fustet et épine-vinette, Écorces, feuilles et brindilles	Italie	3.999.000	3.480.300	
	Autres pays	612.300	963.500	
Totaux		4.611.300	4.443.800	1.060.599
moulus	Italie	1.960.300	1.758.900	
	Autres pays	28.000	81.400	
Totaux		1.998.300	1.840.300	477.192
Noix de galle et avelanèdes entières ou simplement concassées	Turquie	1 141.600	1.023.400	
	Autres pays	750.200	745 500	
Totaux		1.891.800	1.773 900	2.175.570

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Indigo Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu		22.900	44.900	38 930
Cachou en masse		64.900	157.300	29.205
Rocou préparé		79.100	88.900	50 624
Orseille préparée	humide en pâte	29.100	39.200	15.132
	sèche (cudbéard ou extrait)	11 900	19 800	19.040
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales	Garancine	28.200	17 900	38 352
	Autres. Allemagne	2.875 800	2.416.600	
	Belgique	1.012.800	1 365.300	
	Angleterre	1.246.000	913.400	
	États-Unis	548.100	337.900	
	Autres pays	2.212.400	2.791.000	
Totaux		7.895.100	7.824 200	8.053.002
Teintures dérivées du goudron de houille	Alizarine artificielle	3.200	29 600	5.120
	Acide picrique	200	25.800	140
	Autres	310.400	339.900	7.058.464
Outremer		412.700	269.700	375.557
Bleu de Prusse		27.900	12 800	71.445
Carmins	communs	3.300	5.600	13.200
	fins	2 800	7.100	89.600
Vernis	à l'alcool	52.100	50.100	127.645
	à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	416 700	464.100	408.366
Encre à écrire ou à imprimer		708.300	795.800	1.133 280
Noir	d'ivoire	300	300	243
	d'imprimeur en taille-douce	—	200	—
	de fumée	45.800	58.600	15.114
	minéral	32 700	26.400	4.578
Crayons composés à gaine de bois		13 600	22.800	36.720
Charbons préparés pour l'éclairage électrique		213.100	188.700	383.180
Ocres broyés ou autrement préparés		9.680.600	10.284.500	580.836
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes		17.400	16 300	17.748
Verts de montagne, de Brunswick et similaires		17.000	10.100	5.780
Talc pulvérisé		3.069.400	3.408 900	184.164
Couleurs fines pour tableaux		2.100	1.500	15.750
Couleurs	broyées à l'huile	1.267.000	998 100	1.026.270
	en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	112 300	78 200	75.241
	non dénommées	218 300	305.600	329.633

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations		1896. kilog.	1896. kilog.	1896. francs.
Garance en racine moulues ou en paille		20 100	25.600	11 658
Curcuma	en racine	11.400	7 900	2.622
	en poudre	5.200	2.800	1 300
Quercitron		3.100	2.000	403
Lichens tinctoriaux		18 800	16.100	8.084
Écorces à tan, moulues ou non	Belgique	4.343.200	10.191.000	
	Allemagne	15.741.000	13.479.600	
	Suisse	2.832.000	2.963.700	
	Autres pays	1.231.400	1.496.100	
Totaux		24.147.600	28.130.400	2.656.236

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales		170.000	31.400	23 800
Safran.	Espagne	9.700	18.100	
	Autres pays	1.000	4.700	
	Totaux	10.700	22.800	535.000
Autres teintures et tanins		117.100	102.000	16.394

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES
RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Huiles fixes pures	d'olive	Espagne	1.297.800	3.255.900	
		Italie	4.634.300	4.490.900	
		Algérie	758.300	1.238.900	
		Tunisie	6 678.100	3 897.300	
		Autres pays	2.567.100	151.200	
		Totaux	15.935 600	13.034.200	9.155.651
	de palme	Côte oc. d'Af	1.439.600	2 628 100	
		Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	1.531.300	1.669.100	
		Autres pays	3.336 600	4.764.200	
		Totaux	6.307.500	9.061.500	2.459.925
	de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste		92 900	222.500	46.450
	de ricin et de pulghère		11.200	6.400	5.376
	de lin		75,700	36 700	28.009
	de ravison		2.100	300	1.325
	de coton		32.625 900	13.934.300	15.007.914
	de sésame		3.200	4 200	1.600
	d'arachides		8 600	17 700	4.128
	de colza		9.000	7.700	4.320
	de moutarde		—	—	—
	d'œillette		1.100	1.900	830
	de pavot		—	—	—
	de navette		8.700	7.800	5.829
	autres		11.000	10.500	6.160
Huiles fixes aromatisées			400	—	4.200
Huiles volatiles et essences	de rose		732	991	732.000
	de géranium rosat		2.600	6.000	91.000
	toutes autres		196.400	118.800	6.874.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres			139.700	50.500	139.700
Gommes pures	d'Europe		14.400	20.100	10.080
	exotiques		2.892.000	2.300.700	3 296.880
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de résine et autres produits résineux indigènes			250 200	246.600	20.016
Goudron végétal			1.008.600	967.700	131.118
Huile de résine			16.000	18.000	2.560
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin	Scammonée		1.600	200	59.136
	Autres		1.469.000	1.275 500	3.305.250
Essences de térébenthine			24.700	29 000	11.362
Baumes.	Benjoin		21.000	23.100	59.220
	de copahu		5.300	7.600	20.988
	autres		13 100	11.100	83.840
Sucs d'espèces particulières.	Camphre	brut	444 500	162.900	835.660
		raffiné	24.400	39.900	67.344
	Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse		2.609.300	2.738.600	13 777.104

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Sumac, fustet et épine vinette	Écorces, feuilles et brindilles	58.200	123.100	8.730
	moulus	55.700	222.800	5.013
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues		76.700	74.900	87.630
Libidibi et autres gousses tinctoriales		69.300	45 000	9.702
Safran		6.900	12.500	517 500
Autres teintures et tanins		107.100	125.300	14.994

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES
GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations			1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Huiles fixes	d'olive		2.641 200	4.250.000	1.848.840
	de palme		162.900	193.600	73.305
	de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste		5.651.500	3.737.500	2.999.295
	de lin		814 000	776.900	301.180
	de coton		632.300	240.200	303.504
	de sésame		5.373.100	6.388.600	2.740.281
	d'arachides		2.715.600	3.301.000	1.249.176
	de colza		4.830.600	1.722 000	1.932.240
	d'œillette		721,900	688.300	454.797
	de ricin et de pulghère		3.704 300	4.132.800	2.185.537
	de pavot		145.300	79.100	77.009
	de ravison		603.900	56.000	350.262
	autres		1.237.000	696.500	581.390
Huiles fixes aromatisées			6.900	9.000	67.965
Huiles volatiles ou essences	de rose		900	100	450.000
	de géranium-rosat		13,200	3.200	369.600
	autres		291.800	224.800	8 170.400
Cire végétale de carnauba, de mytica et autres			11,300	8.900	11.300
Gommes pures	d'Europe		11.000	22.200	7.700
	exotiques	Angleterre	359.000	531.400	
		Autres pays	1.070.600	1.363 100	
		Totaux	1.429.600	1.894.500	1.629.744
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes			8.838.400	9 727 900	707.072
Goudrons			304.700	398 500	48.752
Huile de résine			551.900	374.400	77.266
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin	Scammonée		—	1.000	—
	autres		220.100	206.600	495.225
Essence de térébenthine			663.300	954.200	258.687
Baumes	Benjoin		12.400	10.800	34.968
	de copahu		—	100	—
	autres		4.500	1.400	28.800

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Sucs d'espèces particulières. Glu	700	500	889
Manne	15.100	19.400	36.240
Aloès	22.800	15 500	10.944
Opium	2.700	4.300	59.400
Jus de réglisse	223.900	151.300	244.051
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	—	—	—
Racines. Guimauve et althéa	200	1.500	190
Réglisse	1.141.400	1.224.900	456.560
autres	536.800	821.300	1.878 800
Herbes, fleurs et feuilles	640.700	620.400	1.153.260
Écorces. de citron, d'orange et de leurs variétés	95.400	84.600	95.400
de quinquina	462.100	645 000	868.748
autres	38.300	17.200	38.300
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	7.900	29.600	5.925
Fruits. Baies d'airelles et de sureau	2.100	4.300	840
Casse et tamarins	46.400	47.000	25.520
autres	615.600	211.400	1.662.120

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Pyrites (sulfures de fer)	40.119.800	23.196.700	962.875
Soufre. non épuré (minerai compris)	81.681.700	71.724.300	7.187.990
épuré, en canons	359.400	56.800	34.143
sublimé	942.400	196.000	131.936
Houille crue. Quint. mét. Angleterre	22.609.800	21.162.100	
Belgique	15.533.100	16.190.900	
Allemagne	3.014.100	3.099.300	
Autres pays	23.800	18 200	
Totaux	41.180.800	40.470.500	67.948.320
Houille carbonisée (coke). Belgique	3.068.000	2.733.300	
Allemagne	4.486.800	4.195.300	
Autres pays	86.500	41.800	
Totaux	7.641.300	6.970.400	15.661.665
Graphite et plombagine	1.350.000	1.149.600	337.500
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille	108.607.100	98.758.100	4.887.320
Bitumes	14.195.500	16.397.100	1.135.640
Cire minérale ou ozokérite	309.600	269.500	356 040
Jais	900	800	6 300
Succin	15.600	7.500	780.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. Quantit. imposées au poids. Russie	800	989.308	
États-Unis	100.476.600	88.805.641	
Autres pays	19.300	9.672	
Totaux Kil.	100.496.700	89.804.621	10.351.160
Quantit. imposées au volume.	196.452	129.193	
Russie	16.403.742	10 787.616	
	164.247	111.316	
États-Unis	13.139.760	8.905.280	
	1	—	
Autres pays	80	—	
Totaux. Hect.	360.700	240.509	3.042.890
Kil.	29.543.582	19.692.896	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste. Quantités imposées au poids	145	—	24
Quantit. imposées au volume. Russie	423	568	
États-Unis	62.985	93.884	
Autres pays	34.129	22.644	
Totaux	97.537	117.096	1.301.326

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1896. francs.
Sucs d'espèces particulières. Camphre. brut	3.200	7.000	6.016
Camphre. raffiné	18.100	20.000	49.956
Caoutchouc et gutta-percha	1.022.600	1.276.900	3.399.328
Glu	1.900	700	2.413
Manne	800	2.300	1.920
Aloès	1.000	500	480
Opium	—	100	—
Jus de réglisse	174 600	178.900	190.314
Racines. Guimauve et althæa	3.100	5.500	2 945
Réglisse	181.800	248.300	72.720
autres	295.900	387.100	887.700
Herbes, feuilles et fleurs	435.700	409.700	784.260
Écorces. de citron, d'oranges et leurs variétés	34 100	30.900	34 100
de quinquina	29 200	30.800	54.896
autres	7.700	11.000	7.700
Lichens	58 300	81.800	43.725
Fruits. Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	4.800	300	1 920
Casse de tamarin	17.800	39.800	9.790
autres	239.800	215.100	647.460

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES

HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Pyrites (sulfure de fer)	34.033.200	20.202 900	816.797
Soufre. non épuré, minerai compris	8.453.600	6.866.200	803.092
épuré, en canons ou autrement	1.531.700	1.697.300	183.804
sublimé, fleur de soufre	4.651.500	7.395.100	697.725
Houille (Quint. métr.) crue. Belgique	2.423.900	2.047.700	
Italie	80.600	68.100	
Suisse	974.700	985 700	
Turquie	6.800	18.900	
Égypte	2.000	—	
Algérie	19.000	17.000	
Autres pays	486.200	762.700	
Provisions de bord. Navires étrang.	317.000	286.700	
Provisions de bord. Navires français.	850.100	865.400	
Totaux	5.160.300	5.052.200	8.772.510
carbonisée (coke)	265.300	269.000	530.600
(Cendres de)	14.000	19.600	7.000
Graphite ou plombagine	164.000	94.700	41.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille	12.194.900	13.291.100	548.771
Bitumes	13.730.200	16.497.500	1.098.416
Huiles de pétrole et de schiste. brutes. Provisions de bord. Navires français.	800	200	
Provisions de bord. Navires étrangers	300	—	
Autres destinat.	9.800	13.900	
Totaux	10.900	14.100	872
raffinées et essences. Provisions de bord. Navires français.	200	100	
Provisions de bord. Navires étrangers	—	500	
Autres destinat.	22.700	8.100	
Totaux	22.900	8.700	265.640

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1986. kilog.	1897. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie. . .	13.245.300	11.575.546	
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Aut. pays.	10.680.700	11.066.585	
Totaux	23.926.000	22.642.131	3 098.824
Paraffine	483.100	500.000	289.860
Vaseline	16.700	21.900	10.855
Or et platine — Minerai. . . . . Kil.	14.200	97.400	421.740
Or et platine — battus en feuilles. Gr.	223.300	167.900	714.560
Or et platine — tirés ou laminés. Gr.	652.800	401.300	1.958.400
Or et platine — filé . . . . Gr.	65.400	140.600	32.700
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc. . . . . Gr.	976.300	915.000	1.952.600
Argent — Minerai. . . . . Kil.	1.893.200	80.700	851 940
Argent — battu, tiré, laminé ou filé . . . . . Gr.	603.700	896 200	68.218
Cendres d'orfèvres . . . Kil.	222.500	186.100	445.000
Aluminium. . . . . . . Kil.	5 000	4.900	20.000
Fer minerai . . . . . . Tonnes.	1.072.071	913.530	8.576.568
Cuivre minerai. . . . . . Kil.	5.411.600	3 984.100	5.411.600
Plomb minerai.	3.604 900	3.051.800	540.735
Etain minerai	105.500	3.600	42.200
Zinc minerai	25.349.700	24.585.800	4.055.952
Nickel minerai	10.169.000	11.821.900	3.559.150
Cobalt minerai	717.200	896.700	1.434.400

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Sucres bruts, des colonies françaises	Guadeloupe.	12.606.000	10.513.000	
	Martinique .	11.304 200	12.888.900	
	Réunion. . .	22.392.700	25.020.900	
	Mayotte. . .	1.662.600	1.515.300	
	Nossi-Bé . .	107.300	26.400	
	Ste-Marie de Madagascar.	—	—	
	Cayenne . .	—	—	
	Autres poss.	60.600	32.900	
	Totaux.	48.133.400	49.997.400	13.477.352
étrangers de canne.	Égypte . . .	34.700	3.072.500	
	Ile Maurice.	1.500	67 400	
	Indes holla.	1.547.900	13.484.400	
	P. esp. d'Am.	100	600	
	Autres pays.	4.900	24.800	
	Totaux	1.589.100	16 649.700	444.948
Étrangers de betterave.	Allemagne .	—	—	
	Belgique . .	—	—	
	Autriche . .	—	—	
	Autres pays.	—	300	
	Totaux	—	300	—
Vergeoises.		4 800	40.000	1.584
Sucres raffinés.	candis . . .	35.300	88.900	16.238
	autres . . .	12.300	141.400	4.305
Mélasses pour la distillation.	Belgique. . .	246.700	3.587.800	
	Allemagne .	12.925.600	20.090.300	
	Autres pays.	3.711.900	11.292.700	
	Totaux.	16.884.200	34.970.800	1.181.894
Autres		11.500	20.800	1.035

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Engrais — Guano.	Pérou. . .	823.000	—	
	Autres pays.	395.700	1.965.900	
	Totaux	1.218.700	1.965.900	243.740
Engrais — autres (non compris les superphosphates de chaux)		21.267.100	31.138.400	1.701.368

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Huiles lourdes. Provisions de bord. Navires français	151.700	97.800	
Huiles lourdes. Provisions de bord. Navires étrangers.	10.200	5.200	
Huiles lourdes. Autres destination . .	720 300	709.700	
Totaux	882.200	812.700	105.864
Paraffine	13.700	11.000	8.220
Vaseline.	12.900	6.800	8.385
Or et platine. battus en feuilles. Hect.	3.680	6.392	1.177.600
Or et platine. tirée ou laminés. Hect.	3.228	2.653	968.400
Or et platine. filés . . . . Hect.	163	1.147	8.150
Platine brut, en masse, lingots, etc . . . . Hect.	3.222	701	644.400
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . Hect.	29.114	44.532	328.988
Cendres d'orfèvre. . . . . Kil.	41.300	52.800	82.600
Aluminium . . . . Kil.	134.100	60.500	536.400

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandires et destinations		1897. kilog.	1896. kilog.	1697. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises	5.152 000	3.055.400	1.442.560
	de l'étranger.	—	200	—
	indigènes Angleterre.	92.593.800	75.536.600	
	indigènes Autres pays.	53.387.200	19.448.500	
	Totaux.	145.981.000	94.985.100	40.874.630
Sucres raffinés.	candi.	80.600	94.700	37.076
	en pains ou agglomérés. Angleterre.	21.718.600	21.987.800	
	Belgique . .	40.000	29.700	
	Russie . . .	4.400	100	
	Suède. . . .	—	—	
	Italie	34.900	7.100	
	Suisse . . .	4.472.100	4.403.000	
	Grèce. . . .	400	1.300	
	Turquie . .	3.853.800	3.691.600	
	Égypte. . .	3.300	10 100	
	Maroc . . .	3.694.600	4.366.300	
	Uruguay . .	161.500	222.900	
	Rép. Argent	1.877.300	1.592.100	
	Chili	318.400	143.400	
	Algérie. . .	5.566.000	5.190.900	
	Tunisie. . .	693.200	620.200	
	Autres pays	6.195.000	4.785.700	
	Totaux.	48.633.500	47.052.200	17.508.060
	raffiné, autre.	8.008.800	6.586.500	2.562.81
	vergeoises	3.109.600	2.660.800	963.976

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS, DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Superphosphates de chaux	—	—	—
Engrais chimiques	—	—	—
Engrais. Guano	1.241.400	235.100	248.280
Engrais. Autres y compris les résidus de noir animal . . .	11.935.200	13.217.800	954.816

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Os calcinés à blanc	238.600	2.310 900	40.562
Noir d'os (noir animal)	672.200	1.468.200	168.050
Oreillons	4.411,400	3.879.800	882.280
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3.315,700	3.305.600	2.652.560

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Os calcinés à blanc	3.600	27.400	612
Noir d'os (noir animal)	291.500	561.400	72.875
Oreillons	616,700	239.300	123.340
Autres produits et dépouilles d'animaux	120.000	160.300	96 000

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Éponges brutes	139,800	150.500	2.376.600
Éponges préparées	8.200	7.400	369.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués) gr.	923.300	806.200	1.615.775
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	9.300	9.400	232.400
Autres substances	7.800	2.500	18.720

EXPORTATION FRANÇAISE
DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Éponges brutes	22.800	12.900	348 840
Éponges préparées	8.600	11.000	348.300
Musc	43.300	5.400	75.775
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	400	1.000	11.200
Autres substances	21.200	2.700	51.880

L'ARBRE A CIRE DE CHINE

Les renseignements suivants sont empruntés à l'intéressante relation de voyage que l'explorateur Marcel Monnier publie actuellement sous le titre : *Le Tour d'Asie.*

L'exploitation de la cire a ceci d'original qu'elle nécessite la coopération de deux climats très divers et occupe les populations de deux contrées fort distantes l'une de l'autre. La cire est sécrétée par un insecte originaire des vallées de Kien-Chang, dans le Yun-Nan septentrional. Il dépose ses œufs sur un arbrisseau à feuillage persistant, le *pao-ké*, mais ne donne, dans son pays d'origine, qu'une cire grossière et de peu de valeur. En revanche, c'est là seulement qu'il croît et multiplie. Vainement on a tenté de pratiquer à la fois, dans une seule et même région, l'élève de l'insecte et la culture de l'arbre à cire. Les deux pays ont dû, de toute nécessité, s'entendre pour partager le travail et les profits. Chaque printemps les indigènes de Kien-Chang se dirigent en grand nombre vers le Szé-Tchouen, avec les œufs du précieux insecte et les vendent à Kia-Ting, à raison d'un taël (4 francs) le paquet de dix onces. On croise ces caravanes annuelles sur les routes du Yun-Nan.

Le voyage, qui est de plus de cent lieues, doit s'accomplir très rapidement pour éviter que l'éclosion n'ait lieu en route. Les porteurs cheminent surtout la nuit et effectuent le trajet en moins de deux semaines. Les œufs, revendus aussitôt dans la région comprise entre Su-Tchi et les premières pentes du mont Omei, sont disposés sur l'arbre dont les branches supérieures ne tardent pas à se couvrir d'une matière blanchâtre et opaque qui s'épaissit de jour en jour. La récolte a lieu au bout de six à huit mois,

selon les années. La cire, une fois fondue et épurée, est coulée dans des moules d'où elle sort sous la forme de gros pains façonnés en tronc-de-cône et pesant de 20 à 25 cattys (12 à 15 kilogrammes). Le prix est assez élevé. La cire se vend, sur place, environ un taël le catty, et près du double en dehors de la province, en raison des frais de transport et des droits de sortie. La seule préfecture de Kia-King en exporte bon an mal an un millier de tonnes sur les marchés de Han-Kéou et de Nankin. La qualité est, paraît-il, de beaucoup supérieure à celle des produits similaires obtenus dans le Tché-Kiang et le Fô-Kien.

UN NOUVEAU RÉACTIF DE L'ALBUMINE

Le Dr Riegler, de Jassy, recommande l'emploi de l'asaprol, ou β-naphtol sulfonate de chaux, comme moyen de rechercher l'albumine dans l'urine. En solution acide, l'albumine est précipitée en totalité. La formule du réactif est la suivante :

Asaprol	8,0	parties.
Acide citrique	8,0	—
Eau	200,0	—

Ce réactif peut être conservé sans altération.

On opère sur 10 centimètres cubes d'urine auxquels on ajoute 15 à 20 gouttes de réactif. La présence d'albumine en quantité appréciable est indiquée par la formation d'un précipité. Avec des traces d'albu-

mine, on obtient encore un trouble très net. Si l'urine contient de l'albumose ou de la peptone, ces substances sont également précipitées par l'asaprol : mais le précipité se redissout par chauffage, ce qui n'a pas lieu dans les cas de l'albumine ordinaire. On peut doser approximativement, par ce procédé, l'albumine de l'urine, en opérant sur un volume connu, et en mesurant le volume du précipité.

(*Pharm. Centralblatt.*)

L'ENCRE DE CHINE

C'est dans la province de Wuhu qu'on fabrique le produit si connu sous le nom d'*encre de Chine*. C'est de Wuhu qu'on l'expédie dans toutes les provinces de la Chine et qu'on l'exporte en Europe. En 1895, on a exporté de Shanghaï 2 tonnes d'encre de Chine, représentant une valeur de 564 livres sterling. Il est possible qu'on en fabrique dans d'autres parties de la Chine ; mais le meilleur produit vient de Wuhu.

Les matières premières qui servent à la fabrication de l'encre de Chine sont les suivantes :

1° Huile de sésame, ou de colza. On se sert encore d'une huile obtenue par l'expression des graines vénéneuses de la plante à laquelle le Dr Brettschneider a donné les noms de *Dryandra Cordata* ou *Elæococco Verrucosa* et que les Chinois appellent *Wu Tung*. C'est un arbre dont la culture est très répandue dans toute la vallée du Yang-Tsé et qui pousse également au Japon.

2° Vernis.

3° Graisse de porc.

Le noir de fumée obtenu par combustion de ces produits est classé d'après son degré de finesse et aussi suivant les matières premières que l'on a employées. On ajoute à ce noir de fumée un peu de glu, et l'on en fait une pâte que l'on malaxe sur des enclumes en bois au moyen de marteaux en acier. Deux ouvriers peuvent préparer en un jour 80 pains d'encre, dont chacun pèse une demi-livre (225 grammes environ). On ajoute à la pâte un peu de musc pour la parfumer, ou bien encore du camphre, et quelques feuilles d'or. Cet or, ajouté à raison de 20 à 160 feuilles par livre d'encre (453 grammes) a pour but de lui communiquer un éclat métallique. Il reste à mouler la pâte en bâtons (dans des moules en bois) à sécher ces bâtons, ce qui exige vingt jours par beau temps, et enfin à les orner de caractères. Une livre d'encre sèche représente 30 à 32 bâtons de dimension moyenne.

Le prix de la véritable encre de Chine, varie de 2 fr. 50 à 175 francs la livre, soit environ 400 francs le kilogramme. Il en existe 12 qualités différentes. C'est de cette encre exclusivement que l'on se sert pour écrire (ou plus exactement pour peindre) en Chine, au Japon, en Aunam, au Tonkin et en Corée : On la frotte dans un godet en pierre contenant un peu d'eau, et on l'applique sur le papier au moyen d'un pinceau en poils de lapin ou de renard que l'on emmanche au bout d'une tige de bambou.

Les qualités tout à fait supérieures d'encre de Chine paraissent être consommées dans le pays même et ne sont jamais exportées.

(*Jour. Soc. of. Arts*)

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesnevilie.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

OCTOBRE 1897

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LA FABRICATION DES COULEURS

ET L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN 1896

POUR LA SUISSE

On lit dans le rapport de la Chambre de commerce de Bâle pour 1896 :

Comme la plupart de ses sœurs et alliées, l'industrie chimique a participé à la grande réunion de famille convoquée à l'Exposition sur les rives du bleu Léman.

Dans le groupe 28, Bâle a envoyé les représentants de neuf branches, quelques-unes avec la fraîcheur de la jeunesse et d'autres dans la plénitude de l'âge et de la force : matières colorantes, produits chimiques, produits pharmaceutiques, bougies, savons et acide carbonique.

Et, bien que ce groupe, ainsi qu'on l'a reconnu, ait été mal traité, bien qu'on lui ait assigné une place très défavorable et qui ne lui convenait pas, bien qu'il ait été comme perdu dans l'immense hall des machines entre des turbines et moteurs, aux dimensions écrasantes, avec lesquels il n'avait, du reste, rien à faire, tout s'est, cependant, arrangé de bon accord, grâce aux médailles d'or et à d'autres prévenances.

Pourtant, comme il arrive souvent dans les années d'exposition, il y eut aussi, en 1896, le revers de la médaille.

A la marche brillante de la production et des progrès des années précédentes dont nous avons pu nous réjouir au printemps et en été dans toutes les branches du commerce et des affaires, a succédé un automne troublé et un mauvais hiver. Pour la première fois, nous devons parler dans notre branche d'une baisse dans les affaires, après avoir, encore l'année dernière, signalé si fièrement les chiffres de notre commerce international s'élevant d'année en année, et ayant même triplé, dans l'espace des douze dernières années. Comme, dans notre rapport de l'an dernier, nous disions avec satisfaction :

« La marche des affaires a été très vive, l'impulsion vient de l'Amérique » de même, nous sommes obligés de dire aujourd'hui avec regret : « les affaires ont été paralysées pendant le deuxième semestre 1896, c'est l'Amérique qui en fut la cause ».

L'ensemble de l'exportation suisse en couleurs d'aniline s'est élevé :

	Francs.
En 1895 à.	14.597.838
1896 à.	13.910.989
Diminution	686.849 = 5 %

Spécialement, l'exportation vers les Etats-Unis s'est élevée :

	Francs.
En 1895 à.	1.933.148
1896 à.	1.803.540
Diminution	189.608 = 10 %

Ce sont bien les élections de l'Amérique du Nord, notamment, qui ont fait sentir leur influence perturbatrice, ici comme là-bas, mais elles ne furent pas seules à agir défavorablement sur le mouvement d'affaires de l'année ; toutes les affaires d'outre-mer ont été mauvaises.

Le Japon ne réalisa pas les espérances qu'on avait conçues, d'après l'année précédente ; des inondations ont désolé le pays, le cours du dollar tomba de nouveau et, par suite, l'extension du système du crédit dans le trafic avec les indigènes, de longs termes au lieu de l'ancien comptant (*cash down*) une crise financière particulière s'est produite chez les négociants importateurs, qui est loin d'être finie, même à présent.

L'exportation aux Indes orientales accuse également une grande diminution ; la famine et la peste ont interrompu d'une manière sensible les envois par mer, habituellement si actifs, destinés à ce grand centre de consommation.

Mais si, d'une part, il faut reconnaître combien le trafic avec de nombreux débouchés importants s'est arrêté, on peut, d'autre part, s'étonner de ce que la diminution totale de notre exportation n'ait pas été plus considérable. Si cela n'a pas eu lieu, on doit en savoir uniquement gré à l'activité extraordinaire des fabricants qui, au moyen de leurs relations dans tous les pays, d'agences et de voyages, savent constamment trouver de nouveaux débouchés et toujours animer la vente par de nouveaux éléments et produits.

C'est incroyable tout ce que le fabricant de couleurs doit savoir aujourd'hui, toutes les applications et finesses de la teinturerie et de l'imprimerie, de la soie, de la laine, du coton, du papier, du cuir, du bois et de la paille. Pour chaque application séparée, la matière colorante doit être présentée *ad oculos* à l'acheteur au moyen de cartes d'échantillons ou de recettes, et gare au vendeur si on n'obtient pas exactement l'effet garanti.

D'autres difficultés se sont produites, l'année passée, sous le rapport des prix dans les achats comme dans les ventes.

Le mouvement que notre dernier rapport a signalé dans le benzol et l'aniline, par suite de la carbonisation (carbonirung) du gaz d'éclairage eut une marche très vive et sérieuse.

Le benzol de 90 valait en automne et décembre 1895, été et décembre 1896 : 11 d. 2/6, 5 sh., 3 sh.

L'huile d'aniline : 1 fr. 12, 2 fr., 3 fr., 2 fr. 20.

L'aniline suit, par conséquent, très vivement la hausse de sa matière première, mais qu'en est-il des couleurs d'aniline ? Avec la meilleure volonté, nous n'avons pu rien y remarquer indiquant un mouvement de hausse ; au contraire, les prix sont, en partie, tombés et surtout dans deux ou trois produits principaux, parce que certains brevets étrangers étaient près d'expirer ou n'avaient plus de valeur.

Ainsi l'année ne se termine pas d'une manière aussi satisfaisante que toutes les précédentes ; 1896 s'en va comme un compagnon grincheux, mais il faut qu'il y ait aussi des originaux de cette espèce.

Coup d'œil technique rétrospectif. — Comme

phénomène caractéristique dans la littérature des brevets de l'année dernière, il faut signaler le déclin très rapide de l'inondation des nouveaux dérivés de la naphtaline, surtout des acides de sulfure d'amidonaphol et de dioxynaphtaline.

Ce chapitre offre, sous beaucoup de rapports, un grand intérêt. Pour une fois ici, dans les inventions les plus importantes, c'est la technique qui a précédé de beaucoup la science pure, de sorte que l'action réciproque si sensible entre l'œuvre des cercles scientifiques et celle des laboratoires des fabriques a semblé complètement perdue dans ce domaine. Il est vrai, pourtant, que l'explication donnée — plus tard — de la composition des combinaisons dont il s'agit a, de nouveau, exercé, dans quelques cas, une influence favorable sur le progrès technique.

Ce qui a présenté encore plus d'intérêt, ce fut la variété dans les réactions de ces corps, telle qu'elle est produite par la position différente des substituts vis-à-vis le noyau de la naphtaline (naphtalinekern), de sorte qu'on ne pouvait pas pressentir des règles servant de base — et, maintenant encore, on ne peut en établir que fort peu. Le facteur dominant dans cette branche devait, par suite des possibilités innombrables, être cherché dans le travail sans relâche, systématique de douzaines de chimistes et c'est ainsi que, principalement dans les fabriques allemandes, depuis 1889 à 1895 à peu près, un matériel d'une étendue sans exemple a pu être accumulé. Il en est de même dans le domaine des matières colorantes — diazo et polyazo — qui est si intimement lié avec les nouveaux dérivés de la naphtaline. En comparaison d'un matériel si considérable, le produit — sous le rapport du nombre de matières colorantes réellement utilisables — est resté excessivement petit, ce qui, cependant, a été abondamment compensé par la valeur très considérable de ce petit nombre de matières, principalement pour la teinturerie du coton et des tissus mélangés. *(A suivre)*.

DES CAUSES INFLUANT
SUR LE DÉVELOPPEMENT
ÉCONOMIQUE DE LA FRANCE

Par **M. R. Gloria.**

(*Bulletin de la Société Industrielle de Rouen*, mai, juin, 1897).

(*Suite et fin*) (1)

IV

Il est une autre cause dont nous ne saurions négliger l'examen dans une étude de ce genre, celle de la stabilité de la valeur de la monnaie employée par les peuples du monde entier au règlement de leurs échanges.

J'ai dit plus haut qu'une protection raisonnable, nationale en quelque sorte, était nécessaire à la sauvegarde de nos intérêts économiques; toutefois il convient de remarquer qu'il est en cette matière une limite où il faut savoir s'arrêter sous peine de compromettre la facilité des rapports qui doivent exister entre peuples destinés à commercer ensemble.

Or, si en certains cas et malgré l'application de droits protecteurs, destinés à les protéger, certains produits subissent trop fortement le contre-coup de la concurrence étrangère, on peut en déduire qu'il est d'autres causes dont la puissance annihile les effets attendus des droits de douane récemment appliqués. Et le mieux, en pareille occurrence, est de rechercher l'origine de ces causes, plutôt que d'augmenter, yeux fermés, l'importance de droits de douane excessifs dont l'application ne manquerait pas d'attirer les revendications des concurrents étrangers qui auraient à en souffrir.

A cet égard, je rappellerai ici ce qui s'est passé à l'époque où la mévente commença à sévir sur nos céréales. L'agriculture se plaignant, un droit de 3 francs, par quintal frappant les blés exotiques à leur entrée en France fut créé, mais cette première mesure préventive ne donnant pas les résultats que l'on attendait de son application, le droit fut porté à 5 francs, puis à 7 francs. Malgré ces rigueurs, les difficultés ne furent pas surmontées, et un examen attentif permit de reconnaître que les origines de la crise agricole résidaient en grande partie dans les différences de change existant entre les monnaies des diverses nations du globe ; je dis, en grande partie, parce que comme je le faisais observer au début de ce travail, la baisse des frets résultant du développement de la marine à vapeur ne laissa pas que de faciliter l'entrée en France des produits étrangers.

Toutefois, cette dernière cause étant une conséquence du progrès universel, on ne pouvait qu'en constater les effets, tout en déplorant que la France n'arrive pas à transporter plus de 28 % de nos marchandises, tandis que toute autre devait être la conduite à tenir devant cette dépréciation du change qui favorisait certaines nations au point de faciliter l'introduction en France de leurs produits à des prix excessifs de bon marché, puisqu'elles étaient certaines de récupérer quand même chez elles de gros bénéfices en convertissant en leur monnaie d'argent, l'or qui leur avait été remis en paiement de leurs envois. J'ajouterai que, par suite de cette cause, l'effet contraire — mais tout aussi désavantageux pour nous — avait sa répercussion sur nos exportations dans ces mêmes pays qui refusaient de remettre assez d'argent pour la conversion en or de la valeur des produits que nous leur expédions.

Il y avait donc là une cause, et malheureusement elle existe encore, dont aucun droit de douane — à moins d'équivaloir à la prohibition — ne pouvait pallier les effets . . . .

. . . .

Je termine cette étude, en appelant l'attention sur un tableau annoté d'observations, indiquant, pour une période de dix années, la moyenne du mouvement commercial de la France avec les puissances du monde entier.

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Septembre 1897.

Tableau indiquant, pour une période de dix années, le mouvement commercial de la France, avec les puissances du monde entier

Désignation des pays	Années	Importations en France	Exportations de France	Observations
		Millions	Millions	
Russie	1887 à 1896	209,8	17,8	Le travail ci-dessus présente les observations relatives à notre trafic avec la Russie.
Suède	1886 à 1895	52,9	8,2	Les bois forment les 4/5 des importations de la Suède en France.
Norwège	1886 à 1895	26,32	6,48	Les fanons de baleines bruts, les bois, la cellulose composent la majeure partie des importations en France.
Danemark	1886 à 1895	4,04	13,19	»
Angleterre	1887 à 1896	526,58	965,23	Nos exportations en Angleterre sont environ le double des importations de ce pays en France, et il faut remarquer que nos exportations ont plutôt une tendance à se développer ainsi : Moyenne de nos exportations : 1887 à 1891 . . . . 946,2 1892 à 1896 . . . . 984,2 Ces chiffres seraient plus élevés encore sans la mévente de nos beurres.
Allemagne	1887 à 1896	331,17	336,76	Malgré la concurrence que nous fait l'Allemagne sur le marché du monde, la balance commerciale entre les deux pays pencherait plutôt du côté de la France, et cette situation s'accentuerait si nous demandions à l'Allemagne moins de tissus, de livres et de houille.
Pays-Bas	1886 à 1895	38,4	40,7	»
Belgique	1887 à 1896	401,82	504,8	»
Suisse	1887 à 1896	88,7	201,1	»
Portugal	1886 à 1895	24,41	21,16	Il convient de remarquer que de 1886 à 1890 la moyenne des importations du Portugal en France avait été annuellement de 42 millions, alors que de 1891 à 1895 cette moyenne est tombée à 7 millions. Cela tient à ce que depuis 1891 les envois de vin de Portugal en France ont cessé. Actuellement nous expédions deux fois plus de produits en Portugal que nous n'en recevons, ainsi : 1896, importations, 7 millions ; exportations de France, 14 millions.
Espagne	1887 à 1896	302,39	142,8	Importations : De 1887 à 1891. Moyenne, 371 millions. De 1892 à 1896. Moyenne, 233 millions. Exportations : De 1887 à 1891. Moyenne, 170 millions. De 1892 à 1896. Moyenne, 114 millions. Aux exportations de France les tissus, qui représentaient encore 24 millions en 1889 et 21 millions en 1891, tombent en 1896 à 5 millions 1/2. Les vins qui, en 1887, représentaient 4 millions, tombent à un demi million en 1896. Les bestiaux, 18 millions en 1888, 3 millions en 1896. Aux importations en France, les vins participent pour 60 %. Ce chiffre est excessif. Les minerais représentent 10 %. Cela se comprend mieux. Situation intéressante à suivre.
Autriche	1886 à 1895	98,5	17,41	Importations. Les bois représentent 1/3 les chevaux 1/16, les moutons 1/12, les céréales et farines 1/10. Quand on songe à la minime importance de nos exportations en France, on se demande si faire venir d'Autriche des moutons et des céréales est nécessaire à la prospérité de notre agriculture.
Italie	1887 à 1896	151,5	134,12	Importations en France : De 1887 à 1891. Moyenne, 173 millions. De 1893 à 1896. Moyenne, 129 millions. Cette diminution des importations en France provient de ce que les envois de vin de l'Italie ont, pour ainsi dire, cessé depuis 1888. Actuellement la balance du commerce entre les deux nations pencherait plutôt du côté de l'Italie. Ainsi, de 1892 à 1896, cette balance se présente comme suit : Moyenne, importation Italie en France, 125 millions 5. Moyenne, exportation de France en Italie, 122 millions 1.

Désignation des pays	Années	Importations en France	Exportations de France	Observations
		Millions	Millions	
Grèce	1886 à 1895	25,32	12,25	Cette différence de 100 $^0/_0$ en faveur des importations en France de la Grèce provenait de ses envois de raisins secs. Mais il convient de remarquer que lesdits envois, dont le montant s'élevait à 41 millions en 1886, sont tombés à deux cent mille francs en 1896. Dans ces conditions la balance commerciale doit être à l'avenir en faveur de la France. En 1895, importations en France, 6 millions ; exportations de France, 7 millions 1/2.
Roumanie	1886 à 1895	38,67	7,46	Les céréales entrent pour 2/3 dans les importations en France, 1/3 seulement en 1895. Les graines et fruits oléagineux pour 1/7, 1/3 en 1895 ; enfin les légumes secs et farines pour 1/15. Quant à nos exportations, elles sont très faibles, un demi million pour les tissus, il y a de ce côté des efforts à tenter.
Turquie	1887 à 1896	107,98	51,93	Situation des moins satisfaisantes pour notre commerce extérieur ; l'utilité des représentants commerciaux serait, à tous points de vue, incontestable en Orient, tant sous le rapport des affaires à réaliser, qu'en ce qui touche à la solvabilité des acheteurs.
Egypte	1886 à 1895	30,4	21,2	Aux importations en France, le coton en laine représente 50 $^0/_0$; les légumes secs et les graines et fruits oléagineux chacun 10 $^0/_0$. Aux exportations les tissus participent pour 25 $^0/_0$. Une augmentation sur ce point intéresserait notre région.
Régence de Tripoli	1886 à 1895	2,5	1,2	Mouvement commercial peu important. Les plumes, peaux brutes et éponges concourent à l'importation en France. Exportations : Soies, 50 $^0/_0$, peaux préparées, sucre, plumes, 50 $^0/_0$.
Maroc	1886 à 1895	13,53	7,3	Le Maroc qui, jusqu'alors, ne nous expédiait plus spécialement que des peaux brutes et laines en masse, nous a livré, en 1895, pour 4 millions de bœufs. Les sucres forment l'appoint principal de nos exportations dans ce pays, 4 millions à peine ; quant aux tissus, nos envois sont pour ainsi dire, nuls. L'attention pourrait utilement se porter sur ce point.
Côte Occidentale d'Afrique	1886 à 1895	13,86	1,17	L'huile de palme représente 75 $^0/_0$ de l'importation.
Possessions anglaises d'Afrique	1886 à 1895	8,77	6,23	Il faut remarquer que nos exportations à destination des possessions anglaises d'Afrique diminuent sensiblement, et sont inférieures pour 1895 à la moyenne ci-contre. En effet : Importations en France en 1895 : 8 millions 77 ; exportations de France en 1895 : 4 millions. Cause : nos envois en tissus languissent, nos expéditions de vins décroissent.
Autres pays d'Afrique	1886 à 1895	9,39	3,06	Importations : Graines, amandes, coco, café, pour les 2/3 ; le solde, ou 1/3, par peaux brutes, caoutchouc, gomme et musc. Exportations ; Tissus, 1/5 ; vins, 2/5 ; armes, 2/5. L'écoulement des tissus est toujours minime, environ cent mille francs par an.
Indes Hollandaises	1886 à 1895	28,2	2,08	Les sucres en poudre représentent 67 $^0/_0$ des importations, le café, 10 $^0/_0$, les amandes de coco, 10 $^0/_0$. Aux exportations : Vins, 40 $^0/_0$; tissus, 55 $^0/_0$; vêtements, 10 $^0/_0$; peaux préparées, 10 $^0/_0$. Mais ces 40 $^0/_0$ pour les vins représentent seulement 800,000 francs ; les 35 $^0/_0$ des tissus, 700,000 francs, et il semble que ces chiffres pourraient être augmentés avec des pays qui nous fournissent chaque année quatorze fois plus de produits que nous ne leur en livrons.
Indes Anglaises	1886 à 1895	200,25	11,24	Importations en France : Graines et fruits oléagineux, 45 $^0/_0$ (en moyenne 85 millions par an) ; coton en laine, 10 $^0/_0$; café, 20 $^0/_0$; jute, 15 $^0/_0$. Le riz, l'indigo, le cachou, les fibres de coco forment le solde et indiquent la richesse naturelle de la grande colonie de nos voisins d'Outre-Mer. Nous exportons en faible quantité : tissus, vins, cuivre laminé, bimbeloterie.

Désignation des pays	Années	Importations en France	Exportations de France	Observations
		Millions	Millions	
Chine	1886 à 1895	116,0	3,50	La soie fournit les 9/10 de l'importation en France, soit environ 100 à 110 millions sur 116 ; il y a là le placement naturel d'un produit essentiellement chinois ; mais ce que l'on peut regretter ; c'est de voir que nos produits nationaux n'aient pas chez les chinois le même accueil que leur soie chez nous. Il est incontestable que dans cette immense région nous sommes concurrencés par des adversaires dangereux : Allemands, Autrichiens et Anglais.
Japon	1886 à 1895	56,4	10,9	La soie participe pour les 7/10 aux importations en France. Aux exportations les tissus représentent 80 °/₀ soit environ 8 millions. Là aussi il semble qu'il y aurait mieux à faire, puisque le Japon nous livre bon an mal an, pour 40 millions de soie. Mais le développement industriel si rapide de ce peuple asiatique peut faire craindre que nos services soient de moins en moins employés ; par contre, ce développement montre ce qu'il est possible de faire dans nos colonies de l'Indo-Chine.
Australie	1886 à 1895	39,8	4,0	Importations : Laines, 9/10. Exportations : Vins, 1/8 ; tissus, 1/8 ; peaux, 1/6 ; acides, 2/6.
Etats-Unis	1887 à 1896	345,6	252,1	Les cotons en laine représentent 30 °/₀ des importations, les céréales, 25 °/₀, mais il convient de remarquer qu'en 1895 et 1896, les envois de céréales ont été, pour ainsi dire nuls : cela tient à la baisse de l'argent, qui a favorisé les nations à étalon d'argent, au détriment de celles à étalon d'or, comme les Etats-Unis. Nous exportons : Tissus, 45 °/₀ ; peaux préparées, 9 °/₀ ; tabletterie, 7 °/₀ ; poteries, 3 °/₀ ; plumes, 4 °/₀ ; vins, 4 °/₀. Mais nos exportations baissent ; les tissus de laine, notamment, ont perdu environ 20 millions depuis quelques années.
Mexique	1886 à 1895	8,0	24,2	Mouvement commercial en progrès à l'importation depuis cinq ans. Ainsi, de 1886 à 1890, il y a en moyenne 5 millions ; de 1891 à 1895, ce chiffre s'élève à 10 millions 1/2. La baisse de l'argent a favorisé le Mexique.
Nouvelle-Grenade	1886 à 1895	11,0	30,90	Importations : Café, 65 °/₀ ; Indigo, 10 °/₀, divers. Exportations : Tissus, ouvrages en peau ou en cuir ; vins, remarquer que ces derniers sont en baisse : 4 millions 1/2 en 1886 ; un million en 1895.
Républiques de Guatemala, Costa-Rica, Honduras	1886 à 1895	3,64	0,79	Importations : Bois de teinture, café, indigo, cacao. Exportations : Tissus, vêtements, vins, eaux-de-vie et verrerie.
Brésil	1887 à 1896	74,88	74,63	Le Brésil est un des pays où notre commerce pourrait prendre de l'extension si l'importance du change ne paralysait de part et d'autre les transactions.
Vénézuéla	1886 à 1895	20,76	5,82	Importaiions : Café, 4/5 ; cacao, 1/6 ; divers ; solde. Exportations : Vins, 1/3 ; tissus, 1/5 ; divers ; solde.
Uruguay	1886 à 1895	29,11	19,30	Importation : Laine, 1/2 ; peaux, 1/5 ; graisses, 1/20. Exportation : Tissus, 3/10 ; vins, 1/5 ; vêtements, 1/10 ; peaux préparées, 1/6.
République-Argentine	1887 à 1896	190,15	87,82	De 1887 à 1890, la moyenna de nos exportations en ce pays, était de 163 millions par an ; de 1891 à 1896, cette moyenne tombe à 54 millions. L'une des causes essentielles de ce ralentissement subit d'affaires est assurément la tension excessive du change.
Pérou	1886 à 1895	20,2	2,28	Importations : De 1886 à 1891 inclus : 34 millions en moyenne, de 1891 à 1896, 6 millions seulement. Cause : arrêt des envois de nitrate de soude du Pérou en France.
Chili	1886 à 1895	32,11	15,55	Importations : De 1886 à 1891. Moyenne, 13 millions. Exportations : De 1891 à 1895. Moyenne, 50 millions. Cause : Expéditions nitrate soude en France.

Désignation des pays	Années	Importations en France	Exportations de France	Observations
		Millions	Millions	
Colonies Anglaises en Amérique.	1886 à 1895	9,58	4,43	Importations : Cacao, 1/10 ; bois exotiques, 3/10. Exportations : Vins et Eaux-de-vie, 5/10 ; tissus, 2/10 ; ouvrages en métaux, 1/10 ; carton ; livres et gravures, 1/10.
Haïti et République-Dominicaine	1886 à 1895	45,46	9,11	Importations : Les cafés représentent les 8/10 ; les bois, 1/10 ; divers ; cacao ; coton en laine, etc., 1/10. Exportations : Tissus, à peine 1/10 ; vins, 2/10 ; bimbelotterie, 1/10 ; vêtements et lingerie, 1/10.
Colonies Espagnoles en Amérique. (Cuba Porto-Rico) .	1886 à 1895	10,84	7,08	Importations : Les cafés participent pour 45 % ; les tabacs, pour 16 % ; les éponges pour 18 %. Nos exportations dans ces contrées sont languissantes.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Programme des prix à décerner en 1898.

ARTS CHIMIQUES. — TRAVAUX THÉORIQUES

Théorie de la fabrication des rouges à l'alizarine. — Médaille d'argent pour un mémoire sur la théorie et la fabrication des rouges à l'alizarine par le procédé rapide *basé sur l'emploi des corps gras modifiés et rendus solubles.*

Synthèse de la cochenille. — Médaille d'honneur pour la production par synthèse des matières colorantes de la cochenille.

Carmin de cochenille. — Médaille d'honneur pour un travail théorique et pratique sur le carmin de cochenille.

On devra indiquer d'où provient l'infériorité des produits obtenus par les procédés décrits dans les traités de chimie, relativement à ceux que livre le commerce, et dire pour quelle cause la totalité de la matière colorante n'est pas tranformée ou ne serait pas transformable en carmin.

Il s'agit donc de donner un procédé de préparation dont les produits puissent rivaliser, quant au prix et à la vivacité de la nuance, avec les meilleures marques du commerce ; puis d'expliquer théoriquement l'extraction partielle du colorant, ainsi que l'action réciproque des agents employés.

Matière colorante du coton. — Médaille d'honneur pour une étude sur la matière colorante du coton, son isolement et son identité ou sa non-identité avec la matière qui fonctionne comme mordant dans les tissus de coton écrus ou insuffisamment blanchis.

Composition des noirs d'aniline. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur la différence de composition entre les noirs d'aniline verdissables et inverdissables.

Transformation du coton en oxycellulose. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications physiques et chimiques que subit la fibre du coton par sa transformation en oxycellulose. — Expliquer la détérioration produite par un passage alcalin ou par l'eau bouillante sur la fibre oxydée. Cette étude aurait pour but de jeter un jour nouveau sur une question ayant pour point de départ les observations de M. Jeanmaire (*Bulletin de la Soc. Ind. tome XLIII, page 350*).

Action du chlore sur la laine. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications chimiques qu'éprouve la laine sous l'influence des hypochlorites et, en général, du chlore et de ses composés oxygénés.

Constitution des matières colorantes. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, suivant le mérite des travaux envoyés, pour des mémoires traitant de la constitution d'une des matières colorantes employées dans l'industrie des toiles peintes et non encore complètement étudiées.

Synthèse d'un colorant naturel. — Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

Formation d'un produit organique. — Médaille d'honneur pour la théorie de la formation naturelle d'une substance quelconque du règne organique et sa reproduction par synthèse.

MORDANTS

Nouveau mordant ou colorant. — Médaille d'argent pour l'application comme mordant ou comme colorant de quelque métal non usuellement employé ou d'une modification nouvelle d'un des composés connus et employés dans l'industrie. Le composé devra être solide et l'application pratique.

Teinture au mordançage par sels métalliques. — Médaille d'argent pour un travail sur la question suivante :

« Quelles sont les dissolutions métalliques qui abandonnent par immersion leur base aux fibres textiles et quelles sont les conditions dans lesquelles ces teintures ou mordançages s'effectuent le mieux ? »

Etude sur les mordants de fer. — Médaille d'honneur pour une étude sur les mordants de fer et le rôle qu'ils jouent dans la teinture suivant l'état d'oxydation et d'hydratation dans lequel ils se trouvent.

On sait que l'alizarine teint en violet roussâtre l'oxyde ferrique et l'on suppose que le mordant qui

se prête le mieux à la teinture en violet est un oxyde ferroso-ferrique. D'autre part, Persoz a obtenu un très beau violet au moyen d'un mordant ferrique. Il s'agirait de déterminer :

1° Si le mordant généralement employé (pyrolignite de fer) donne lieu, effectivement, à un dépôt d'oxyde ferroso-ferrique sur la fibre ;

2° Dans quelles conditions l'oxyde ferrique est susceptible de donner un violet normal.

Couleurs

Noir d'aniline solide. — Médaille d'argent pour un noir d'aniline, ou un autre de même solidité, n'affaiblissant pas le tissu et supportant le contact de toutes les autres couleurs, notamment celles à l'albumine, sans nuire aux nuances, auxquelles on l'associera.

Le noir d'aniline a l'inconvénient d'être détruit par le contact de bien des couleurs, notamment par les couleurs à l'albumine, ou bien, s'il n'est pas détruit, le contact manque de netteté, ce qui nuit à l'apparence de la marchandise. Le noir d'aniline a aussi quelquefois une influence désastreuse sur certaines couleurs pendant le vaporisage. Ce sont tous ces inconvénients qu'il s'agit de surmonter. Le nouveau noir pourra avoir n'importe quelle composition, pourvu qu'il présente les qualités de solidité et d'intensité nécessaires, et qu'il puisse s'associer surtout aux couleurs à l'extrait de garance ou à l'alizarine artificielle, ainsi qu'aux couleurs à l'albumine.

Noir soluble et solide. — Médaille d'honneur pour un noir soluble dans un véhicule quelconque, pouvant servir en teinture, et résistant à l'action de la lumière et du savon autant que le noir d'aniline.

Gris solide. — Médaille d'honneur pour l'introduction dans le commerce d'un gris, matière colorante unique, susceptible de teindre l'alumine, l'oxyde de fer, de chrome, de nickel, ou tout autre mordant métallique d'un prix abordable. — Ce gris devra résister à un passage de dix minutes dans une eau de savon bouillante renfermant par litre 2 grammes de savon de Marseille. — Sa résistance à la lumière ne devra pas être inférieure à celle de l'indigo cuvé à même hauteur de ton. Son emploi en teinture devra permettre d'obtenir des blancs purs, en ayant recours soit au chlorage, soit au savonnage, soit à l'une et l'autre de ces opérations.

Bleu pour l'azurage des laines. — Médaille d'argent pour un bleu revenant à un prix qui en permette l'emploi, qui puisse servir à l'azurage des laines et résister à l'action du vaporisage et de la lumière.

Les bleus dérivés de l'indigo et additionnés d'une certaine quantité d'extrait de cochenille ammoniacale sont ceux généralement employés, mais ils donnent un bleu qui manque de fraîcheur.

Le bleu d'aniline conviendrait beaucoup sans sa grande fugacité à la lumière.

L'outremer a l'inconvénient d'être en partie détruit par l'acide sulfureux qui accompagne généralement la laine. Cette altération a surtout lieu pendant le vaporisage.

Enfin, le bleu de cobalt pourrait être employé avantageusement dans certains cas, si on parvenait à le livrer plus divisé et surtout moins dense que celui qu'on trouve dans le commerce.

Bleu analogue au bleu d'outremer. — Médaille d'honneur pour un bleu analogue au bleu d'outremer comme nuance et solidité, fixé sur tissus de coton par un procédé chimique, sans l'aide de l'albumine ou d'un autre épaississant produisant l'adhérence par coagulation.

Le procédé de fabrication de ce bleu sur tissus devra être assez pratique et bon marché pour permettre son emploi en industrie.

Indigotine artificielle. — Médaille d'honneur pour l'introduction de l'indigotine artificielle dans le commerce à un prix qui lui permette de concourir avec les indigos naturels dans toutes leurs applications.

Vert solide. — Médaille d'honneur pour un vert solide à la lumière et au savon, se fixant autrement qu'à l'albumine et qui soit beaucoup plus vif que la céruléine.

Jaune franc solide. — Médaille d'argent pour un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à celle de cette matière colorante.

Laque rouge. — Médaille d'honneur au tannin aussi vif que le rouge d'alizarine, composé d'une matière unique et susceptible d'acquérir, par un passage en émétique, une grande solidité au savon. — La laque ainsi formée devra offrir à même hauteur de ton une résistance à la lumière au moins égale à celle du bleu indigo cuvé.

Rouge ou rose à l'or. — Médaille d'honneur pour un rouge ou un rose à l'or développé sur fibre textile. Les connaissances nouvelles dues à MM. Debray et Max Muller sur le pourpre de Cassius permettent de poser ce problème.

Pourpre bon teint. — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton la nuance de la fuchsine appliquée sur laine.

Succédané du campêche. — Médaille d'argent pour l'introduction dans le commerce d'une matière colorante pouvant remplacer le campêche dans ses différentes applications, et offrant sur celui-ci un avantage sérieux comme stabilité et solidité.

Le campêche à l'état d'extrait est souvent ajouté à des couleurs-vapeur pour en modifier les teintes. Son peu de stabilité donne lieu à de graves inconvénients lors de l'emploi de couleurs de cette nature.

Nouvelle couleur transparente. — Médaille d'honneur pour l'introduction dans l'industrie des toiles peintes d'une couleur transparente, répondant aux besoins de la fabrication, se développant et se fixant dans des conditions analogues à celles dans lesquelles se produit le noir d'aniline, aussi solide à l'air et à la lumière, résistant à l'action du savon, des alcalis et des acides, et ne présentant pas les inconvénients de la naphtylamine.

Réserve sous couleurs vaporisées. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vaporisées, spécialement applicable à la laine et se détachant par simple lavage à l'eau.

Fixation des couleurs

Fixation des couleurs d'aniline. — Médaille d'argent pour une nouvelle méthode de fixation des couleurs d'aniline et qui permettrait de les obtenir à la fois aussi solides que par le procédé au tannin-émétique, et aussi résistantes à la lumière qu'elles le sont après le passage en sulfate de cuivre.

Couleurs azoïques. — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les couleurs azoïques au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau.

Impression de poudres métalliques. — Médaille d'argent pour l'impression au rouleau de poudres métalliques susceptibles de donner, avec ou sans cylindrage, l'éclat de l'or ou de l'argent, et de résister aux opérations de nettoyage des couleurs-vapeur imprimées en même temps que ces poudres.

Aréométrie

Table des dissolutions salines. — Médaille d'honneur pour un manuel indiquant à la fois, dans deux colonnes, les degrés Baumé et les degrés au densimètre Gay-Lussac, à la température de 15°, du plus grand nombre possible de dissolutions salines, ainsi que la teneur en sel pur correspondant à chaque graduation. L'échelle devra, pour chaque sel, partir de son point de saturation et marcher de 5 en 5°, au plus. Dans le cas de dissociation indiquer à partir de quel état de dilution le phénomène se produit (par exemple pour le sel d'étain).

Drogues

Succédané de la gomme du Sénégal. — Médaille d'honneur pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

Succédané de l'albumine des œufs. — Médaille d'honneur et une somme de 1.000 francs pour une substance pouvant remplacer, dans l'industrie des toiles peintes, l'albumine sèche des œufs, et présentant une économie notable sur le prix de l'albumine.

Les matières colorées en poudre fines ou en pâte, telles que l'outremer on les laques fixées au moyen de l'albumine sur les différents tissus, ont plus ou moins d'adhérence sur ces tissus, suivant le plus ou moins d'albumine sèche employée. Il faut donc que la substance devant remplacer l'albumine produise des couleurs au moins aussi solides que le fait l'albumine dans les meilleures circonstances. Les couleurs fixées avec le nouvel épaississant devront supporter les différents passages, tels que savons, etc., et résister aussi bien au frottement que les mêmes couleurs fixées à l'albumine, sans leur donner plus de raideur.

Albumine du sang. — Médaille d'honneur et une somme de 1.000 francs pour une albumine du sang décolorée, et ne se colorant pas par le vaporisage.

L'albumine du sang est restée jusqu'ici le meilleur, le seul substitut réel de l'albumine des œufs, et si son emploi est limité à l'impression de certaines couleurs, cela est dû uniquement à sa coloration.

Une albumine du sang, suffisamment décolorée, pourrait donc remplacer le blanc d'œufs desséché dans toutes ses applications industrielles, mais il faudrait que cette albumine pût se vendre à un prix inférieur à celui de l'albumine d'œufs, qu'elle n'eût pas perdu la propriété de se dissoudre complètement dans l'eau froide et d'être coagulée par la chaleur, et qu'en dissolution elle présentât la même viscosité que l'albumine d'œufs.

Rouge de l'hématine du campêche. — Médaille d'honneur pour un moyen pratique de déterminer la quantité d'hématine contenue dans les extraits ou dans le bois de campêche, sans recourir à la teinture ou à l'impression.

Détermination de la valeur des indigos. — Médaille d'argent pour un mode de détermination pratique de la valeur comparative des indigos du commerce.

L'auteur devra non seulement indiquer le moyen le plus sûr et le plus expéditif de déterminer le pour cent en indigotine, mais rechercher aussi quels sont les avantages que présentent certaines espèces d'indigo au point de vue pratique.

Essai des drogues. — Médaille d'argent pour un manuel traitant de l'essai des drogues employées dans l'industrie de l'impression et de la teinture.

Blanchiment

Encre indélébile pour tissus. — Médaille d'argent pour une encre devant servir à marquer les tissus de coton destinés à être teints en fonds unis rouge puce et autres couleurs foncées. Cette encre doit encore rester apparente après avoir subi toutes les opérations que ces teintures exigent.

Les tissus introduits en Alsace, à charge de réexportation, sont marqués par la douane avec une encre composée de goudron, de noir de fumée et de plombagine. L'estampille ne peut être rendue visible après la teinture en uni des couleurs susmentionnées qu'en décolorant la partie du tissu sur laquelle la marque a été apposée (et qui nécessairement a dû être entourée d'un fil avant la teinture). Bien souvent il ne reste plus trace de l'estampille, et il résulte de ce fait de graves inconvénients pour le fabricant. Il s'agirait donc de trouver une encre qui non seulement résistât aux opérations du blanchiment, mais encore fît réserve sous les couleurs indiquées.

Enlèvement des taches de graisses minérales. — Médaille d'argent pour un procédé pratique permettant d'enlever dans les tissus les taches de graisses minérales provenant du tissage.

Ce procédé devra être d'une application générale et ne pas renchérir sensiblement le prix du blanchiment des tissus.

Les taches de graisses minérales ne sont qu'imparfaitement enlevées par les procédés habituels de blanchiment et reparaissent dans les opérations de teinture et d'impression. Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question.

Emploi des résines dans le blanchiment du coton. — Médaille d'argent pour un mémoire sur l'emploi des résines dans le blanchiment des tissus de coton.

Le mémoire devra indiquer le rôle que joue la résine dans le lessivage des tissus, les proportions dans lesquelles elle doit être employée, le meilleur mode

de préparation du savon de résine, ainsi que les qualités de résine qui conviennent le mieux.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de coton. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de coton dans le blanchiment et la coloration des tissus.

Les tissus pour impression étaient autrefois formés uniquement des filés en Louisiane, en Jumel et en Géorgie longue soie. Aujourd'hui une grande partie des tissus se fait en cotons d'Amérique de nature bien différente, et en cotons des Indes purs ou mélangés de cotons d'Amérique. Outre cela, soit par suite de la cherté des belles qualités, soit par suite du perfectionnement de l'outillage de nos filatures, on est arrivé à employer des classements inférieurs que l'on ne connaissait pas autrefois, et parmi lesquels, dans les années humides ou de gelées précoces, se trouvent des parties tachées ou décolorées, dont la fibre a déjà subi une altération préjudiciable. En un mot, la nature des filés destinés à la fabrication des tissus a subi des modifications qui, pour l'impression, présentent de graves inconvénients.

Le mémoire devra indiquer la solidité relative des divers cotons, l'action qu'a sur eux le blanchiment, leurs affinités pour les mordants organiques et inorganiques, ainsi que celles qu'ils ont pour les matières colorantes.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de laine. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de laine dans le blanchiment et la coloration des tissus. — Indiquer quelles sont les sortes qui opposent au blanchiment le plus de résistance tant au point de vue du dégraissage qu'à celui du blanchiment proprement dit, et examiner si, dans certains cas, la décoloration par l'acide sulfureux n'est pas supérieure à celle par l'eau oxygénée ou vice versa. — Déterminer, pour chaque espèce de laine, la rétrogradation provoquée par le vaporisage. — Enfin, examiner les capacités tinctoriales de chacune de ces laines et les comparer entre elles.

Le prix pourrait être accordé pour un travail complet sur l'une de ces questions prise isolément.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de soie. — Médaille d'honneur pour un mémoire indiquant le rôle que jouent les différentes espèces de soie cultivées et sauvages dans le blanchiment, la teinture, l'impression et la charge.

Blanchiment à l'eau oxygénée. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur les applications de l'eau oxygénée pour le blanchiment des fibres textiles.

Blanchiment de la laine et de la soie. — Médaille d'honneur pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie.

Le blanchiment des laines et de la soie est encore très incomplet : les opérations réitérées par lesquelles on passe les laines et la soie suffisent à peine à les dégraisser et à réduire leur matière colorante, sans toutefois la détruire. Les laines et les soies d'apparence blanche tiennent cette qualité bien plus de celle de la matière première que de l'effet du blanchiment.

Le procédé que nous exigeons devra réussir sur toutes les qualités de laines ou soies, sans adjonction de l'azurage complémentaire, avec lequel on imite un faux blanc. Il devra supporter un vaporisage d'une heure, ne pas nuire aux couleurs d'impression et ne pas affaiblir le tissu.

Manuels pratiques sur le blanchiment. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur le blanchiment des tissus de coton, laine, laine et coton, soie, chanvre, lin et autres textiles.

L'auteur devra décrire les meilleurs procédés pour le blanchiment de ces différents tissus, et donner une explication raisonnée des diverses opérations que le blanchiment nécessite. Il faudra surtout avoir égard aux tissus destinés à l'impression et aux conditions essentielles que l'imprimeur exige d'un bon blanchiment. Ce traité devra, en outre, renfermer la description des appareils et machines dont on fait usage dans le blanchiment. (*A suivre*).

LES GISEMENTS DE ZIRCONS
EN TASMANIE

Parmi les plus récentes découvertes que l'on ait faites en Tasmanie, il en est une qui est d'un intérêt exceptionnel à différents points de vue. Il s'agit d'un gisement, unique en son genre, de minerai de zirconium mélangé à d'autres pierres précieuses et à des terres rares. Parmi les pierres précieuses, on a principalement trouvé des zircons, des saphirs et des rubis. Le zircon, en particulier, se trouve en grandes quantités et sous des formes variées. La densité de ce zircon est 4,7, alors que celle du diamant n'est que 3,75. Si l'on prend la dureté du diamant égale à 10, celle du zircon tasmanien est voisine de 7. A l'état incandescent, il fournit une lumière très pure et d'un éclat éblouissant. Il est d'ailleurs évident que le zircon de Tasmanie ne saurait être exploité pour sa valeur comme pierre précieuse, mais bien pour son utilisation comme matière première dans la fabrication des manchons incandescents.

D'après les analyses faites à Melbourne, par M. H. Gaze, le zircon tasmanien renfermerait 63 à 64 °/₀ d'oxyde de zirconium. Il contient également des proportions variables de lanthane, de didyme, de thorium, de niobium, d'erbium, de cérium et de chrome.

Le gisement en question a été acheté par un syndicat de Melbourne. Il couvre une surface de 105 acres et est situé sur la côte nord-est de Tasmanie à mi-chemin entre Emu Bay et Circular Head. On peut s'y rendre de n'importe quel port de la côte.

De grands travaux sont déjà entrepris dans cette région. A 20-30 centimètres au-dessous de la surface du sol on rencontre une couche de gravier d'environ 20 centimètres d'épaisseur. C'est dans cette couche que se trouve disséminé le zircon. Le filon repose lui-même sur un lit d'argile bleutée de $0^{m},60$ d'épaisseur, au-dessous duquel s'étend une couche de sable. Jusqu'à présent, le zircon est extrait par simple lavage du gravier. (*U. S. Consular Reports*).

LES TABACS CUBAINS

L'exportation des cigares de Cuba s'est élevée en 1896 à 185 914 000 contre 156 513 000 en 1895, soit une augmentation de 29 401 070 cigares. Cette augmentation est la conséquence du décret signé le 16 mai 1896 par le général Weyler. On sait qu'aux termes de ce décret, il est interdit d'exporter ailleurs qu'en Espagne les tabacs (en feuilles) récoltés dans les provinces de la Havane et de Pinar del Rio. En conséquence, les consommateurs de cigares fins se sont vus obligés d'importer les cigares tout fabriqués à la Havane au lieu d'acheter les cigares fabriqués en Europe avec le tabac cubain importé en feuilles.

L'exportation des cigarettes, qui est toujours plus faible que la consommation locale, n'a subi aucun changement appréciable. Il est vrai d'ajouter que les statistiques exactes font absolument défaut.

L'exportation totale des tabacs de la Havane, y compris la feuille *Vuelta Arriba* provenant de Remedios, Villa Clara, Gibara, Yara, et, en général, de tous les districts situés à l'est de la Havane, s'élève à 16 823 000 livres anglaises de (453 grammes) contre 30 466 000 livres en 1895. La diminution de 13 643 000 livres est, comme nous l'avons dit plus haut, la conséquence du décret signé par le général Weyler.

Dans les années moyennes, on récolte dans toute l'île de Cuba : 260 000 balles de tabac dans la province de Pinar del Rio, 20 000 balles dans la province de la Havane (Partido), et 280 000 balles dans la province de *Vuelta Arriba*, soit au total 560 000 balles. De ce total, dans les années normales, on emploie 220 000 balles dans les fabriques de cigares et de cigarettes de la Havane, et l'on exporte environ 338 000 balles. Le poids moyen d'une balle de tabac est d'environ 110 livres (50 kilogrammes).

La production des provinces de Pinar del Rio et de la Havane s'élève, dans les circonstances ordinaires, à environ 280 000 balles. Avec la destruction systématique organisée par les insurgés, cette production est tombée à 85 000 balles en 1896. La guerre civile aura certainement pour conséquence de favoriser la production et l'exportation d'autres pays tels que le Mexique, dont les produits, quoique inférieurs de qualité à ceux de la Havane, trouveront aisément des débouchés en Europe. Les ports de Brême, de Hambourg et d'Anvers sont tout indiqués pour recevoir ces produits. (*Jour. Soc. of. Arts*).

LES VINS ITALIENS

La *Gazetta Officiale* de Rome vient de publier le rapport du ministre de l'agriculture sur la récolte des vins en Italie pour l'année 1896. La production totale a été de 21 373 092 hectolitres contre 24 243 836 hectolitres en 1895, soit une diminution de près de 3 millions d'hectolitres. Malgré cette décroissance de la production, la qualité des vins italiens semble s'être améliorée grâce aux conditions climatériques favorables et à l'efficacité des remèdes apportés aux maladies de la vigne.

La région où la production est la plus considérable est celle des provinces méridionales de l'Adriatique qui ont donné à elles seules 3 575 417 hectolitres de vin en 1896 contre 2 472 412 hectolitres en 1895. Puis vient la Sicile avec une production de 3 558 749 hectolitres contre 4 257 783 hectolitres en 1895. Viennent ensuite : les provinces méditerranéennes du sud avec 2 559 131 hectolitres, la Toscane avec 2 741 745 hectolitres et l'Émilie avec 2 039 583 hectolitres. Le Piémont a donné 1 929 67 hectolitres, la Lombardie 1 032 722, Venise 952 306, les Marches 1 878 206 et la Sardaigne 366 780 hectolitres.

BIBLIOGRAPHIE

La fabbricazione dell' acido solforico, dell' acido nitrico, del solfato sodico, dell'acido muriatico, par V. Vender. Un vol. des « Manuels Hoephi » de 317 pages avec 107 fig. et un grand nombre de tables (fr. 3.50). — V. Hoepli, éditeur, Milan.

La grosse industrie chimique, née dans ce siècle, a pris des proportions énormes. Elle est déjà implantée en Italie et est appelée à prendre un grand développement par suite des besoins toujours croissants de l'agriculture et de l'industrie.

Ce manuel comprend sous une forme concise tout ce qui, d'après l'expérience professionnelle de l'auteur, touche à la fabrication de l'acide sulfurique et des acides nitrique et chlorhydrique au point de vue chimique.

Les fabricants d'acides, de produits chimiques, de matières explosives, les fabricants d'engrais chimiques, les chimistes industriels y trouvent un exposé bref mais complet et bien fourni de données et de méthodes originales, la description des procédés et des appareils d'intérêt pratique : un vade-mecum pour la fabrication rationnelle de ces produits.

L'exposé des généralités et de la théorie d'un procédé est suivi par la description détaillée des appareils et des méthodes, viennent ensuite les données et les appréciations qui servent de guides dans la fabrication, et finalement les méthodes de contrôle analytique. L'auteur y traite la fabrication de l'acide sulfurique, sa concentration, le traitement des cendres de pyrites ; la fabrication de l'acide nitrique, la concentration de l'acide faible, les traitements des acides nitrosulfuriques et du bisulfate sodique ; la fabrication de l'acide chlorhydrique pur, de l'acide du commerce et du sulfate sodique.

Un ensemble, en grande partie inédit, de 107 figures

et dessins et d'un grand nombre de tables complète la description des appareils et procédés et est d'une grande utilité pour le praticien et l'analyste.

Ce manuel, qui fait partie de la collection Hoepli, sera également utile à l'enseignement ; les étudiants et les ingénieurs y trouveront une monographie claire des voies et moyens suivis dans la grosse industrie chimique.

Leghe Metalliche et Amalgame. — *Aluminio. — Nichelio. — Metalli preziosi et imitazioni. — Bronzo. — Ottone. — Monete e Medadglie. — Saldature* (*Alliages métalliques et amalgames. — Aluminium. — Nickel. — Métaux précieux et imitations. — Bronze. — Laitons. — Monnaies et Médailles. — Soudures*), par Italo Ghersi, ingénieur. — Un volume des Manuels Hoepli de 446 pages, relié (4 fr.).

L'auteur a réuni dans ce manuel tout ce qui a été publié de plus intéressant jusqu'à présent sur les alliages, les métaux vils et précieux et les métaux dits réfractaires (tungstène, chrome, molybdène, vanadium, palladium, etc.), et leurs applications que permettent d'entrevoir les toutes récentes expériences effectuées avec le fourneau électrique. Sans entrer dans les petits détails, l'auteur n'a pas voulu négliger cependant la partie scientifique et la traite succinctement, mais d'une manière complète et exacte suivant les progrès dûs aux recherches expérimentales jusqu'à la moitié de 1897 ; il y comprend également l'emploi des alliages au point de vue hygiénique.

Des chapitres spéciaux sont consacrés aux alliages des deux métaux en vogue, l'aluminium et le nickel. Les propriétés mécaniques, physiques, chimiques, électriques, etc., des alliages sont réunies, dans ce volume, en de nombreuses tables.

Mais ce qui est surtout très utile c'est la partie relative aux textes originaux que le lecteur peut consulter pour plus amples renseignements. A côté d'une bibliographie complète, on trouve réunis à la fin du volume, bien au-delà de trois cents extraits d'ouvrages pour la plupart tout à faits récents, des résumés exacts et bien faits. Les index, au nombre de cinq, facilitent la recherche de la source des données que le livre renferme.

Cet élégant volume dont Hoepli vient d'enrichir sa belle collection ne peut qu'être d'une grande utilité aussi bien au praticien qu'à l'étudiant qui y trouveront tout ce que doit contenir un vrai manuel : ce sera leur conseiller et leur guide.

Manuale del chimico e dell'Industriabile, par L. Gabba (Manuels Hoepli) 2e édition. — Agenda du chimiste des plus complets.

1er chapitre. — Système monétaire, poids et mesures.
2e chapitre. — Constantes physiques.
3e chapitre. — Constantes chimiques.
4e chapitre. — Chimie appliquée (essai des eaux, minerais, laits), essais dans la grande industrie chimique, essais concernant le verre, la céramique, les ciments, les combustibles, l'éclairage, les cires, huiles, graisses, huiles minérales, résines et vernis, les savons, les fibres textiles, la chimie agricole, les aliments, les matières colorantes, les matières alimentaires, les sucres, les tannins, les explosifs, les essais d'urine, la photographie et l'hygiène.

Ce manuel se termine par douze tableaux d'analyses.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

NOVEMBRE 1897

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Étude sur les végétations adénoïdes pendant la première année de l'enfance ; par le Dr Cuvillier.

Certaines formes d'œdème sans albuminurie chez les enfants ; par le Prof. Filatoff.

Du petit rein chez l'enfant ; par le Prof. Bernhardt.

Pathologie interne :

Empoisonnement par le plomb, par Carson. — Soudwich : Deux cas de phtisie traités par la nouvelle tuberculine. — Zaroubine : Un cas rare d'hypertrichose.

Pathologie externe :

Riddett : Opération césarienne pour dystocie compliquée de cancer du rectum. — Collins : Opération de Pirogoff. — Milton : Chirurgie du médiastin.

Thérapeutique :

Le traitement par la tuberculine R de Koch, par L. Spengler. — Traitement de la tuberculose laryngée par le procédé de Gougenheim, par Hisch.

Sociétés savantes :

Académie de médecine. — Société de chirurgie, par le Dr Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LES NOUVEAUX CHAMPS D'OR DE L'ALASKA

Par **M. R. de Batz.**

(*Génie civil, octobre* 1897). (1)

Lorsque la Russie, pour une somme de 7 millions de dollars, céda aux États-Unis ses droits souverains sur l'Alaska, il ne manqua pas de mauvais plaisants pour demander à l'Oncle Sam ce qu'il pourrait bien faire de cette banquise. Les rieurs avaient tort : car voici que, sans parler des bénéfices énormes qu'a rapportés au commerce américain l'industrie de la chasse des phoques à fourrure, cette presqu'île méprisée semble devoir passer au rang d'un des plus riches pays aurifères du monde. En quinze ans sa production a décuplé et atteignait, en 1896, le chiffre de 3 000 kilogrammes ; et, en dix-sept ans, l'Alaska avait produit pour $ 12 282 000 d'or, près de deux fois le prix payé par les États-Unis.

Production d'or de l'Alaska :

1880. . . .	10	kilogr,	*Report :*	4 400	
1881. . . .	25	—	1889. . . .	1 360	kilogr.
1882. . . .	225	—	1890. . . .	1 150	—
1883. . . .	450	—	1891. . . .	1 350	—
1884. . . .	300	—	1892. . . .	1 500	—
1885. . . .	450	—	1893. . . .	1 540	—
1886. . . .	670	—	1894. . . .	1 670	—
1887. . . .	1 000	—	1895. . . .	2 430	—
1888. . . .	1 270	—	1896. . . .	3 089	—
A reporter :	4 400	—	TOTAL . . .	18 480	—

Les mines de quartz des environs de Juneau, — dont les plus importantes sont l'*Alaska Treadwell*, travaillée depuis 1883 et en pleine exploitation depuis 1887, et l'*Alaska Mexican*, qui produit depuis 1894, — donnaient la part de beaucoup la plus considérable de la production annuelle. L'or retiré des alluvions n'y figurait que pour un chiffre minime ; et, pourtant, les prospecteurs américains, toujours à la recherche de la *bonanza* qui doit transformer chacun d'eux en un archimillionnaire, avaient, depuis longtempt, passé de la Californie et du Montana en Colombie britannique, et, encouragés par les riches trouvailles faites dans le district de Cariboo, avaient suivi les Montagnes-Rocheuses toujours plus au nord et pénétré dans le bassin du Yukon, presque sous le cercle polaire arctique. Sans se laisser rebuter par la rigueur du climat et les difficultés matérielles de la vie, — qu'il fallait mener à la façon des indigènes, à peu près de la même race que les Esquimaux, — sans reculer devant un hivernage dans un pays couvert de neige pendant huit mois de l'année, un assez grand nombre de ces chercheurs d'or exploraient, chaque saison, le grand fleuve alaskien et ses affluents, et, par eux, l'on savait que presque tous les cours d'eau du bassin du Yukon charriaient de l'or, mais sans que le métal précieux fût en quantités suffisantes pour justifier une exploitation sérieuse.

Leurs recherches redoublèrent d'activité après l'établissement de « postes, » en 1892, par la North American Transportation and Trading C°, et surtout à la suite de la crise économique qui sévit aux États-Unis en 1893 et 1894 et laissa sans emploi un grand nombre de mineurs. Pourtant, ce ne fut qu'en août 1896 que l'on découvrit les riches alluvions de la vallée du Klondike. Les difficultés des communications ne permirent pas à la nouvelle de se répandre au dehors ; mais de tous les coins de l'Alaska, les prospecteurs accoururent vers le nouvel Eldorado, et l'on assure que l'hiver dernier trois mille hommes déjà travaillaient aux placers du Klondike et de ses affluents : ce qu'il y a de certain, c'est que les premiers steamers redescendant de l'Alaska ont apporté, en juillet, aux États-Unis, pour plus de 1 million de dollars de poudre d'or, et qu'on en attend des quantités beaucoup plus importantes, le triple, dit-on.

La présence de l'or dans ces régions était, d'ailleurs, sinon connue d'une façon positive, du moins soupçonnée depuis longtemps. En effet, d'après le *Canadian Engineer*, les premières explorations de cette contrée datent de 1840, quand M. Campbell fut chargé, par la Compagnie de la Baie de l'Hudson, d'étudier la Upper Liard River. Dans le cours de son voyage, il traversa une partie de la rivière Pelly, qui se réunit à la Lewis pour former le Yukon, et, en 1847, il fonda Fort-Yukon au confluent de la Porcupine.

L'année suivante, il fonda Fort-Selkirk qui fut bientôt abandonnée. On s'aperçut, en 1869, au moment de la délimitation des frontières, que Fort-Yukon se trouvait dans la zone américaine ; aussi la Compagnie de la Baie de l'Hudson déplaça-t-elle ce point de ravitaillement vers Rampart-House, puis, plus tard, sur la Porcupide. On raconte que, dans les derniers mois d'existence de Fort-Yukon, les chasseurs de fourrures indiens y apportaient de petites quantités de poussière d'or ; mais ce fait ne semble pas avoir éveillé une attention suffisante pour engager la Compagnie de la Baie de l'Hudson à organiser des recherches.

La première exploration scientifique fut entreprise en 1887 sous les ordres du Dr Dawson qui traversa la contrée du Cassiar, en Colombie britannique, jusqu'au Yukon. Les cartes établies par cette expédition et publiées ensuite par le Gouvernement canadien sont les seules qui existent pour cette région.

Les nouveaux placers se trouvent sur le Klondike (Rivière du Renne), affluent de droite du Yukon, et sur ses tributaires, pour la plupart simples torrents. Le Yukon est un fleuve majestueux formé par la réunion des deux rivières, Pelly et Lewis, qui ont leurs sources, la première en Colombie britannique, la seconde dans le territoire d'Alaska. Depuis le confluent de ces rivières, au fort de Selkirk [Territoire du Nord-Ouest (Canada)], jusqu'à la mer de Behring, le Yukon a une longueur d'environ 2 045 milles (3 275 kilomètres) ; pendant les 400 premiers milles (650 kilomètres), il coule au nord-ouest, jusqu'au cercle arctique, puis il s'infléchit et conserve jusqu'à son embouchure une direction générale sud-ouest. Son delta, formé d'une multitude de branches et d'îles, a une largeur de près de 100 kilomètres et à 2 000 ki-

(1) Voir le *Génie Civil*, t. XXXI, n°s 15 et 16 : *Les explosifs et le grisou en France.*

lomètres de la mer ses deux rives sont distantes de plus d'un kilomètre, et parfois de 10 à 15 kilomètres. Quant à la superficie du bassin du Yukon elle est estimée à 600000 milles carrés (1 500000 kilom.carrés).

Le volume d'eau que roule le Yukon est considérable : on a calculé qu'il était supérieur d'un tiers à celui du Mississipi. Pourtant, comme dans l'Amour, qui lui ressemble à tant de points de vue, le chenal navigable est difficile à suivre et, pour la sûreté de la navigation, il faut toujours employer des pilotes indigènes, en même temps qu'on ne peut se servir que de bateaux à roues d'un faible tirant, 1 m. 20 au maximum. Le Yukon est absolument fermé à la navigation pendant plus de huit mois de l'année et n'est libre de glaces que du milieu de juin au commencement de septembre. Au delà de Circle-City les canots indiens seuls peuvent remonter le fleuve : ce point est d'environ 300 milles (480 kilomètres) en aval du confluent du Klondike.

La zone aurifère vers laquelle se précipitent les prospecteurs américains est presque entièrement sur le territoire canadien, et l'endroit le plus riche, le bassin du Klondike, est à environ 150 kilomètres à l'est de la frontière. Mais l'on a des indices que cette zone s'étend sur le territoire américain, et les journaux des États-Unis affectent de ne parler des nouveaux placers que sous le nom de « terrains aurifères de l'Alaska. »

Les claims ont 500 pieds de long (150 mètres) et la largeur de la vallée. On en compte déjà, dit-on, plus de trois cents. Généralement, le gravier a une épaisseur de 15 pieds (4 m. 50) dont 10 à 12 pieds (5 mètres à 3 m. 50) sont suffisamment riches pour être exploités dans les conditions actuelles. L'or est en gros éléments ; on trouve fréquemment des pépites ; la plus grosse que l'on ait rencontrée jusqu'à présent avait une valeur de 583 dollars et pesait environ 870 grammes ; la teneur en or des graviers varie beaucoup, mais s'élève jusqu'à 50 dollars au *pan* (environ 15 à 18 kilogrammes de gravier),

L'aspect grossier de la plupart des échantillons d'or venant du Klondike et le fait qu'on trouve souvent des pépites encore attenant au quartz, semblent faire croire que les filons originels ne sont pas éloignés des dépôts alluvionnaires. On prétend même avoir rencontré déjà des veines de quartz aurifère dans le *bed-rock*, mais, jusqu'à présent, les collines environnantes ont été à peine prospectées, les opérations de recherches étant rendues très difficiles à à cause de l'épaisse couche de mousse qui recouvre le sol.

Les méthodes de travail rappellent celles de certains districts du Nord et de la Sibérie orientale : le sol étant gelé à une grande profondeur durant toute l'année, les mineurs foncent des puits jusqu'au *bed-rock*, puis percent des galeries qu'il n'est pas nécessaire de boiser ; le sable extrait est amoncelé à la bouche du puits. Lorsque l'été arrive, on construit des *sluices* de petite longueur et on lave le gravier, réalisant ainsi, en quelques semaines, le produit du travail de l'année.

Naturellement, à une pareille latitude, le climat, quoique généralement sain, est fort rude ; pendant les mois sans jour de décembre et janvier, le thermomètre descend jusqu'à 40° et 45° au-dessous de zéro ; on a même enregistré — 55°. En revanche, le court été n'a presque pas de nuits et la température monte jusqu'à 35° au-dessus de 0° à l'ombre et atteint + 45° au soleil ; le pays est alors infesté de moustiques et de taons. Lors de la fonte des neiges, l'humidité est intense et le manque de végétaux dans l'alimentation cause des cas fréquents de scorbut. La vie y est des plus difficiles ; les approvisionnements se font avec lenteur et les gouvernements du Canada et des États-Unis ont officiellement averti les prospecteurs de ne pas se rendre au Yukon sans vivres et provisions de toute sorte, surtout en automne où les tempêtes de neige peuvent bloquer les émigrants sans qu'il soit possible de leur porter secours. Les deux gouvernements recommandent aux mineurs d'attendre le printemps prochain pour tenter le voyage. Il n'y a que peu de gibier et il est très sauvage : les espèces les plus communes sont des élans, des rennes, des daims arctiques ; en été, on trouve d'innombrables variétés de baies et du poisson de la famille des salmonides, en grande abondance. Tout le reste doit être transporté à des prix qu'on s'imagine aisément, et le manque de provisions est la grande crainte des mineurs (1).

Quant à la main-d'œuvre, comme chacun travaille pour son propre compte ou dans une association, elle est fort élevée ; des hommes payés à la journée, l'hiver dernier, ont reçu un salaire quotidien de 15 dollars.

Les placers sont d'un accès difficile. Le mineur a le choix entre deux routes. La première par mer, jusqu'à Saint-Michel, à l'embouchure du Yukon, puis par le Yukon jusqu'au Klondike, est la route la plus aisée, mais elle est considérablement plus longue que la voie de terre : il faut de trente à quarante jours pour se rendre de Seattle (Etat de Washington), aux placers, tandis que, par la voie de terre, il ne faut que vingt à trente jours ; de plus, elle n'est possible que pendant les trois mois d'été : juin, juillet, août. Mais cette voie de terre est plus pénible et très dangereuse en hiver, à cause du passage du col de Chilkoot, dans les Alpes d'Alaska, et des tempêtes de neige qui y sévissent ; elle est praticable avec une sécurité relative d'avril au commencement de septembre. Le col de Chilkoot passé, à environ 25 kilomètres du bord de la mer, on commence à entrer dans le bassin de la rivière White, et à 40 kilomètres du col, on peut descendre, dans de robustes canots, jusqu'au Klondike, mais en prenant soin de faire des portages à plusieurs rapides dangereux.

De Saint-Michel au Klondike, on compte 1 700 milles (2 720 kilomètres) ; de Jumeau, 650 milles seulement (1 000 kilomètres).

(1) Les dernières nouvelles reçues du district de Klondike font prévoir une disette pour le printemps prochain, nombre de mineurs et d'aventuriers ayant négligé d'apporter une quantité suffisante de provisions.

Dans le cas où la richesse du district de Klondike serait confirmée, on a déjà mis en discussion, sinon à l'étude, diverses voies de pénétration. La première serait la construction d'une voie ferrée partant de la côte; la seconde, une voie de raccordement avec la ligne du Canadian-Pacific, aux environs de Edmonton ; une troisième partirait de la baie de l'Hudson, suivrait le grand lac des Esclaves (*great slave Lake*) et le fleuve Mackensie.

En attendant l'exécution de ces grands travaux, encore à l'état de projets, le Gouvernement canadien a détaché vers le district de Klondike des forces de police.

On disait que le Gouvernement canadien allait prendre une mesure fort critiquée par les journaux américains : il s'agissait de frapper d'un droit régalien, en nature, de 10 $^0/_0$, la production de tout *claim* rendant 500 dollars par mois, et de 20 $^0/_0$ celle des claims produisant au delà de cette somme. De plus, dans les districts alluvionnaires, de deux *claims*, l'un aurait été réservé au Gouvernement qui l'aurait vendu ou exploité à son profit. Le tout sans préjudice de la taxe annuelle de 100 dollars et du droit d'enregistrement de 15 dollars, dejà applicables à chaque claim. Tout en constatant le droit qu'a le Gouvernement du Dominion de taxer à son gré l'industrie minérale, les journaux techniques des États-Unis font remarquer combien il serait difficile de contrôler la production de chaque claim et de prélever l'impôt proportionnel, en raison de la proximité de la frontière américaine, et ils blâment le rétablissement d'une mesure presque vexatoire qui n'a eu cours, en Amérique, que dans les possessions espagnoles, et que, même en Russie, on étudie actuellement les moyens de supprimer. Aux dernières nouvelles, le Gouvernement canadien aurait renoncé à son projet.

LA FABRICATION DES COULEURS

ET L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN 1896

POUR LA SUISSE

(*Suite et fin*) (1)

C'est une satisfaction pour nous de voir que nos fabriques de Bâle, pourvues de forces de travail relativement peu considérables, ont, également dans ce domaine, obtenu de beaux succès. Les nouveautés en question ont déjà été mentionnées dans les derniers rapports, et il n'y a plus lieu d'indiquer ici que quelques matières colorantes provenant d'expériences poussées plus loin et qui sont essentiellement toutes des produits servant à travailler le coton, la demi-laine et la demi-soie ; noir triamin, bleu triamin, brun triamin, bronze triamin, vert triamin, noir diphényl, bleu noir diphényl, vrai noir diphényl, brun diphényl BN, GN et RN en outre l'azurin d'Inde.

En outre, on a obtenu de nouvelles substances colorantes directes par l'introduction de bases — qui, jusqu'à présent, n'avaient pas encore été employées — : p diamidoditolylamin et p. diamidophényltotylamin, ainsi que par la condensation de matières colorantes, de p. amidobenzaldéhyd-azo avec le diamid de Curlius. Ces dernières appartiennent à la série, déjà mentionnée dans le dernier rapport, de substances colorantes d'azo-hydrazon.

Parmi les substances colorantes d'azo pour la teinture mordante, il faut nommer des bleus de l'acide sulfureux de nitroamidophénol et du jaune de l'acide sulfureux de amidophénol-éther.

Des bases intéressantes de substances colorantes d'azo des tons les plus différents — du jaune, orange, rouge jusqu'au bleu violet — ont été obtenues par des combinaisons de nouveaux naphtolés trialkylammonium avec des combinaisons de diazo.

L'année dernière, l'importante branche des substances colorantes molles (Mollfarbstoffe) de vrai alcali de la série du triphénylméthane a été travaillée encore plus à fond et avec succès. C'est notamment le fait constaté à la suite de pénibles et difficiles expériences que des groupes de sulfo juxtaposés à la substance carbonique méthane produisent, dans le groupe des matières colorantes, la vraie qualité cherchée d'alcali, qui a été reconnue, à l'épreuve, comme la base des progrès ultérieurs.

A cela vient encore s'ajouter la synthèse heureusement accomplie de l'acide sulfureux benzaldéhyd-ortho d'après une nouvelle méthode ; comme absolument naturelles vinrent après, à la suite, les acides de disulfo, qui contiennent également un groupe de sulfo juxtaposés à l'aldéhydradical, ainsi que d'autres produits substituts de l'acide sulfureux benzaldéhyd-ortho. Or, les nouveaux matériaux de cette provenance donnèrent une nouvelle série de substances colorantes acides importantes du vert bleu jusqu'au véritable vert alcali, qui ont été introduites dans le commerce sous la désignation d'erioglaucine. Une autre substance colorante acide de vrai alcali, qui provient de l'acide sulfureux tétraméthyldiaminodiphénylméthanortho, fut, l'an dernier, mise dans le commerce sous le nom d'erocyanin ; sa nuance est essentiellement plus rouge que l'erioglaucine. On a aussi constaté que l'acide sulfureux benzaldéhydortho convient pour la production de nouvelles substances colorantes de rhodamin.

L'expérience acquise que les substituts directs (orthosubstituenten) dirigent la nuance des substances colorantes de triphénylméthane vers le bleu a été ultérieurement utilisée pour la production d'une substance colorante bleue à base de la série du vert malachite provenant de l'orthochlorbenzaldéhyde. Parmi les autres branches de la technique chimique, dont le développement a, l'année passée, attiré sur lui l'attention, il faut nommer avant tout l'industrie électrochimique.

Celle-ci a fait — comme grande industrie — des progrès incessants ; mais n'a pas pu absolument se faire accepter dans la fabrication des couleurs. L'essor du carbure de calcium et de l'acétylène appartient au domaine de la grande industrie électrochimique.

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Octobre 1897.

Bien peu de fois certainement l'importance de la technique chimique a frappé si clairement le grand public comme à l'occasion du grand développement de la lumière acétylène, grâce à laquelle chaque particulier peut, maintenant, avoir sa fabrique chez lui à un prix relativement bon marché.

Le nombre des préparations de médecine chimiques a augmenté d'une manière incalculable et MM. les médecins ont été placés par là dans un embarras de richesses qui n'est nullement enviable. Ce côté de la technique chimique peut, il est vrai, rapporter à l'occasion d'assez beaux profits à celui qui est intéressé ; cependant la plupart de ces nouveaux spécifiques ne doivent pas être estimés beaucoup plus que ce que qu'on appelle les spécifiques secrets (Geheimmittel) dont la consommation repose uniquement sur la réclame, exception faite naturellement de la valeur scientifique éventuelle des découvertes dont il s'agit. Il reste, toutefois, quelques coryphées comme l'antipyrine, la phénacétine qui conservent leur brillante position de faveur ; cependant contre ceux-ci s'élève menaçante la nouvelle maxime médicale, d'après laquelle la fièvre est un procédé de réaction normal de l'organisme contre des intrus nuisibles dont la suppression ou la limitation ne sont un bien que dans des cas rares.

En attendant, l'immense consommation qui ne peut être contrôlée des divers remèdes contre la fièvre et les nerfs semble encore être constamment en augmentation, fait économique qui certes n'est pas sans inconvénients.

Dans le domaine des spécifiques à employer pour l'usage externe tombent les Airol-Bismuth oxyiodid gallat et gallicin, acide gallique, méthyléther trouvés à Bâle, le premier est recommandé comme remplaçant l'iodoforme et le dermatol, le dernier comme spécifique contre les inflammations des yeux.

Fabrication d'extraits. — Qu'il nous soit permis de donner ici quelques chiffres, empruntés à la publication comparée qui vient de paraître de la statistique du commerce suisse, pour les années 1885-1895 et les tableaux provisoires de 1896.

D'après ces données l'exportation suisse en extraits de substances colorantes se chiffre :

	Francs :
1885	1322857
1886	1350557
1887	1394418
1888	1478977
1889	1541218
1890	1647462
1891	1614495
1892	1465946
1893	857511
1894	771559
1895	516287
1896	191832

Avec la lutte de tarifs franco-suisse en 1893, cette industrie tomba et ne put pas tenir à Bâle, car elle était doublement atteinte. La France se ferma pour elle, tandis que la Suisse a ouvert ses portes ; les extraits étaient les uniques produits fabriqués que le tarif suisse avait diminués.

Aujourd'hui la production n'est plus que d'un tiers de ce qu'elle était il y a cinq ans, et disparaîtra bien complètement en peu de temps.

La production ainsi que l'achat et la vente se sont effectués, d'ailleurs, dans des conditions fort tranquilles.

Le bois bleu s'est maintenu jusqu'à l'automne à un niveau de prix de 20 à 22 francs, après quoi un petit affaiblissement se fit sentir vers la fin de l'année.

Les baies de nerprun (kreuzbeeren, baies de la croix) restent négligées à 40-50 contre 3,400 francs autrefois, elles sont comme les pauvres Arméniens (qui plantent et recueillent les baies de nerprun à Caissar et à Marasch), une victime de la civilisation qui progresse, le Turc prend la baie, l'Arménie garde la croix.

La baisse de cet article, qui était autrefois à un prix si élevé, est durement ressentie dans les branches intéressées ; mais il n'y a rien à faire, car dans les matières colorantes le mot « on revient à son premier amour » n'a pas de valeur. Les produits artificiels qui continuent leur marche victorieuse n'abandonnent plus leur proie et le jaune de baies de nerprun, déjà si joli et si frais ne peut conserver son terrain, déjà fort réduit, que par une modestie extraordinaire de prix.

L'exportation d'extraits liquides de substances pour tanner a atteint en 1896 7,615 mètres cubes et 526,233 francs contre 598,568 en 1895. Cette baisse s'explique par la situation générale. Dans les matières premières, il a fallu payer pour le gallate de Chine, par suite de la très pauvre récolte, une augmentation de prix de 10 à 15 %; pour le sumac, par contre, le manque de toute demande d'Amérique a pesé lourdement sur le cours de Palerme et nous sommes aujourd'hui au taux de 15 pris en Sicile, c'est le prix le plus bas dont nous nous souvenions.

(Communication du consul de France a Bale).

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Programme des prix à décerner en 1898

(*Suite et fin*). (1)

Impression

Métal pour racles de rouleaux. — Médaille d'honneur pour un alliage métallique ou une autre substance propre à servir pour racles de rouleaux, et qui réunisse à l'élasticité et à la dureté de l'acier la propriété de ne donner lieu à aucune action chimique en présence des couleurs acides ou chargées de certains sels métalliques.

Les couleurs chargées de sels de cuivre ou de sels de fer au maximum attaquent énergiquement les racles en acier, et les mettent promptement hors d'état de bien essuyer ; en même temps la couleur se charge de fer, ce qui est souvent un grave inconvénient. D'autres fois l'attaque est beaucoup moins vive ; par exemple, quand elle n'est due qu'à la pré-

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Octobre 1897.

sence dans la couleur d'un excès plus ou moins grand d'acide acétique, ou d'une autre substance douée de propriétés acides faibles. Dans ce cas, le fonctionnement de la racle n'est plus sensiblement entravé ; mais, lorsqu'il s'agit de certaines couleurs absolument incompatibles avec la plus légère trace de fer, le travail n'en est pas moins rendu impossible ; c'est ce qui a lieu spécialement pour les *rouges garance d'application.*

Les racles en composition, qu'on a tenté jusqu'à présent de substituer dans ces différents cas aux racles en acier, résistent suffisamment à ces actions dissolvantes, mais elles sont trop molles et manquent d'élasticité ; aussi s'usent-elles promptement par le frottement contre le rouleau gravé et contre les particules solides qui peuvent se trouver en suspension dans la couleur, d'où résultent des inconvénients encore plus graves que ceux que présentent les racles en acier.

Ce que nous demandons, ce sont des racles qui possèdent à la fois la résistance au travail mécanique des racles d'acier et la résistance aux actions chimiques des racles en composition.

Il y aurait lieu peut-être d'étudier l'influence que peuvent avoir sur les propriétés de l'acier les différentes substances que l'on peut y combiner en petites quantités, le tungstène par exemple.

Des essais ont déjà été faits avec le platine allié à une petite quantité d'iridium ; peut être qu'en variant les proportions, on pourrait arriver à un meilleur résultat.

Rappelons aussi que, d'après Berzélius (1), une petite quantité de phosphore combiné au cuivre le rend si dur qu'on peut l'aiguiser et en faire des instruments tranchants ; Berzélius cite même un canif que Hedwig et Hjelm avaient fait faire avec cette combinaison.

Nouvelle brosse fournisseuse pour rouleaux. — Médaille d'argent pour une brosse fournisseuse pouvant avantageusement remplacer celles en crin ou en soie de porc actuellement employées. — Les inconvénients de ces brosses consistent dans le fait qu'elles abandonnent dans la couleur, pendant le travail, des soies qui se logent sous la racle et produisent des accidents d'impression connus sous le nom de traits de racles. — La brosse nouvelle devra ne pas rayer les rouleaux, ne pas s'attaquer au contact de couleurs acides ou alcalines, pénétrer dans la gravure pour la décrasser, se nettoyer facilement à l'eau tiède et son prix ne pas dépasser 100 francs. — L'emploi que l'on fait aujourd'hui du caoutchouc comme brosses de lavage permet d'espérer une solution dans cette voie.

Suppression des doubliers. — Médaille d'honneur pour un système permettant la suppression des doubliers dans l'impression avec une économie notable. Ce système devra avoir fonctionné pendant six mois dans un établissement d'Alsace.

L'inconvénient des divers systèmes qui reposent sur l'emploi d'un drap caoutchouté que l'on soumet à un lavage, puis à un séchage soit à l'air chaud, soit sur tambours de vapeur, consiste dans l'impossibilité d'éliminer l'eau interposée dans les fissures du caoutchouc. Sous la pression des rouleaux, cette eau d'interposition s'extravase dans le tissu que l'on imprime et y détermine le coulage des couleurs. Il s'agirait de trouver un enduit au caoutchouc qui fût à l'abri du fissurage, ou un coursier d'une autre nature, n'offrant pas cet inconvénient. — La solution de cette question permettrait à son auteur de concourir pour le prix Emile Dollfus.

Mandrin pour rouleaux de diamètres différents. — Médaille d'argent pour un mandrin s'adaptant facilement à des rouleaux de diamètres différents.

Nouvelle machine à imprimer au rouleau. — Médaille d'honneur pour une nouvelle machine à rouleaux permettant d'imprimer au moins huit couleurs à la fois et offrant des avantages sur celles employées jusqu'à ce jour.

L'impression avec un grand nombre de rouleaux prend tous les jours plus d'extension ; mais, à côté d'une netteté d'impression, d'une exactitude de cadrage et d'un débit de travail que ne possédait encore aucune machine à imprimer, les machines à rouleaux actuelles, employant exclusivement la gravure en creux, présentent de graves inconvénients.

Les couleurs déposées sur l'étoffe par les premiers rouleaux, avec lesquels elle est en contact, s'écrasent en passant avec une forte pression sur les rouleaux suivants, et se réimpriment successivement sur les parties non gravées de ces rouleaux.

Non seulement ce laminage ternit les nuances et affaiblit beaucoup leur intensité, au point que, pour y parer, il faut recourir à des concentrations dispendieuses ; mais les couleurs ainsi réappliquées sur les rouleaux, étant complètement reprises par les contre-racles, vont se mélanger avec les couleurs qui suivent et les souillent à mesure que le travail avance.

La suppression de ces inconvénients, dont la gravité augmente avec la cherté des couleurs-vapeur actuelles, serait un des plus beaux et des plus fructueux succès que la fabrication des toiles peintes pût attendre de la mécanique.

Dans ce but on avait imaginé des machines à surface, dans lesquelles, soit tous les rouleaux, soit un certain nombre d'entre eux seulement, étaient gravés en relief.

Ordinairement ces rouleaux étaient en bois, et des clichés en métal y étaient fixés. Il est évident que de pareils rouleaux devaient facilement se déranger, et que cette gravure ne pouvait s'appliquer qu'à des impressions très grossières.

Il s'agit donc, pour résoudre la question, de combiner une machine à rouleaux de telle sorte qu'elle soit exempte des inconvénients précités, et qu'elle donne une impression aussi parfaite que celle obtenue avec les machines actuelles à rouleaux gravés en creux.

Cette machine devra pouvoir imprimer au moins huit couleurs et avoir fonctionné dans la Haute-Alsace d'une manière régulière et continue pendant un an au moins.

(1) Berzélius. — Ire édition française, tome III, page 36.

Fixages et étendages

Décomposition des mordants. — Médaille d'argent pour un mémoire sur cette question : « Quels sont les degrés d'humidité et de chaleur auxquels la décomposition des mordants s'opère le plus rapidement et le plus avantageusement ? »

Régulateur automatique pour étendages. — Médaille d'argent pour un appareil réglant automatiquement la température et l'état hygrométrique de l'air dans les étendages des fabriques d'indiennes.

Le degré hygrométrique se mesurant généralement avec le thermomètre à boule mouillée, le problème se trouve ramené en définitive à la construction d'un régulateur de température. Il existe des régulateurs applicables au chauffage par le gaz ; tel est, par exemple, l'appareil imaginé par M. Bunsen, et qui est d'un excellent usage dans les laboratoires. Il s'agirait de construire un régulateur simple et facile à manier, qui fût applicable au chauffage à la vapeur et à toutes les températures usitées.

Vaporisage

Psychromètre pour cuves de vaporisage. — Médaille d'honneur pour un psychomètre permettant de constater l'état de saturation d'une atmosphère de vapeur confinée à 100°. — Cet appareil, destiné à fonctionner dans des cuves de vaporisage en fer ou en maçonnerie, pourrait être placé de façon à permettre les lectures au travers d'une double fenêtre pratiquée dans la paroi de la cuve, mais il serait préférable que ses indications fussent transmises au dehors par un moyen quelconque.

Mémoire sur le vaporisage. — Médaille d honneur ou d'argent pour un mémoire traitant toutes les questions concernant le vaporisage des impressions sur coton, laine et soie.

Gravure

Perfectionnements dans la gravure des rouleaux. — Médaille d'honneur ou d'argent pour une amélioration notable faite dans la gravure des rouleaux.

Les concurrents devront indiquer un moyen nouveau d'exécution, produisant sur les méthodes actuelles un avantage notable sous le rapport de l'économie ou de la promptitude d'exécution.

Le choix d'une matière première d'un prix sensiblement moins élevé que le cuivre jaune ou rouge employé aujourd'hui, serait regardé comme satisfaisant à la question.

Les nouveaux procédés indiqués, quelle que soit leur nature, devront avoir reçu la sanction de la pratique.

Manuels pratiques sur la gravure. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur l'un des sujets suivants :

1° Gravure des rouleaux servant à l'impression.

Gravure en creux pour planche plate et rouleau.

Métaux employés, avec leur appréciation, cuivre, laiton, etc., etc.

Différents systèmes de gravure, avec la description raisonnée des machines employées pour chacun.

Décalquage des dessins.

Gravure au burin.

Gravure à l'eau forte.

Machine à guillocher.

Machine pantographique.

Manière de graver les picotages, les fonds, les fondus, etc., pour chacun de ces systèmes.

2° Gravure des planches servant à l'impression.

Gravure en relief pour impression à la planche ou à la perrotine.

Principes de ce genre de gravure.

Mise sur bois, différents procédés.

Différentes espèces de bois employées ; qualités et défauts de chacune.

Outils employés ; leur appréciation.

Gravure en laiton pour picotages et contours.

Gravure à l'alliage fusible ; clichés ; machines à brûler ; différents systèmes ; leur appréciation.

Feutrage des planches.

Dans toutes ces opérations, indiquer, autant que possible, des recettes sûres et pratiques, des procédés éprouvés et consacrés par l'expérience, en justifiant l'utilité des méthodes suivies.

Actinométrie

Etude complète de l'actinométrie. — Médaille d'honneur pour une étude complète de l'actinométrie.

L'auteur devra passer en revue les différents moyens proposés pour déterminer l'intensité des radiations chimiques du soleil et vérifier dans quelles limites les réactions obtenues sont proportionnelles aux intensités lumineuses mises en jeu.

Nouvelle méthode actinométrique. — Médaille d'honneur pour une nouvelle méthode actinométrique offrant sur celles que l'on connaît l'avantage d'une manipulation plus rapide et d'une précision plus grande. On trouvera dans la brochure de M. Radau, membre de l'Institut (*Actinométrie :* — Les radiations chimiques du soleil ; Gauthiers-Villars et fils, Paris, 1877) une revue rétrospective complète de la question.

Electricité

Application de l'électricité à l'impression. — Médaille d'argent pour une application quelconque de l'électricité dans l'industrie de l'impression.

Généralités

Nouveau procédé utile. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, pour la découverte ou l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou des produits chimiques.

On connaît tout le parti qu'on a tiré des chromates. Un autre sel métallique ne pourrait-il pas fournir aussi des résultats avantageux ?

Nous indiquerons aussi :

1° Un moyen économique de produire l'effet du savon sur les couleurs garancées, par l'emploi d'une substance moins chère ;

2° Appliquer sur toile de coton une nouvelle substance colorante, de quelque nature qu'elle soit, solide aux acides faibles et aux alcalis, au chlorage et à la lumière.



BRULEURS ET MANCHONS
POUR L'INCANDESCENCE PAR LE GAZ

Communication de **M. A. Bandsept.**

Association des gaziers belges (1).

Aux basses pressions, les brûleurs Bunsen ne prennent guère que la moitié de la quantité d'air requise pour une bonne combustion du gaz ; l'autre moitié est puisée à l'extérieur. Pour augmenter l'entraînement, il faut recourir à des dispositions spéciales et travailler avec des injecteurs dont la cavité progressivement rétrécie donne un jet raide, introduisant l'air à différentes altitudes du chemin qu'il parcourt. De cette manière, les gaz atteignent une vitesse commune avec la moindre perte de charge.

Le mélange, formé de la sorte, doit être préservé de toute désagrégation et rendu parfaitement intime au moment de son passage à l'orifice du brûleur. Dès lors, la flamme est alimentée par des éléments toujours prêts à entrer en combinaison et sa température atteint un maximum.

A mesure qu'ils s'élèvent dans le brûleur, les gaz s'échauffent ; par conséquent, le corps du bec doit être élargi dans sa partie supérieure. Comme cet évasement a pour effet de relâcher le faisceau de veines fluides juxtaposées, il devient indispensable de revivifier le mélange lorsqu'il entre dans la flamme.

Les prises d'air successives peuvent être ménagées le long du brûleur, ou se trouver superposées à sa base et dirigées sous des angles différents, de façon à opérer le brassage de l'air et du gaz.

Quant aux malaxeurs situés à l'orifice des becs, ils consistent en toiles à mailles entrecroisées, plaques perforées donnant naissance à des jets multiples et opposés qui se pulvérisent, spires à circonvolutions droites et gauches ayant pour objet d'engendrer un mouvement tourbillonnaire, etc.

Les flammes restent pleines quand l'orifice de combustion est un cercle. Elles se creusent lorsque la tête porte une rondelle mince ne laissant qu'un passage annulaire. Cette rondelle est terminée par une pointe conique saillant à l'intérieur du tube divergent et qui pénètre dans la colonne de gaz pour les diriger sans choc, vers la sortie. La section d'écoulement du mélange se calcule d'après le volume de celui-ci et le régime de la flamme. Elle ne doit jamais être réduite au point de créer une résistance nuisible an travail de l'injecteur.

On développe encore des flammes en tulipe, en adaptant à l'extrémité des becs une capsule à fentes perpendiculaires et latérales, avec pointe tournée également vers le bas.

Quelque soit le profil adopté pour les manchons, l'ouverture au sommet sera telle, qu'à l'intérieur la pression des gaz reste suffisante pour maintenir toutes les parties du tissu en contact avec la zone externe de la flamme. Cette précaution se recommande encore parce que c'est à la partie supérieure que la flamme développe le plus de chaleur. Cependant le manchon ne doit jamais être complètement fermé en haut, sinon le mélange ne brûlerait qu'à l'extérieur.

Avec la fabrication actuelle, il semble assez difficile de réaliser des manchons de forme absolument régulière. Un progrès serait réalisé, sans aucun doute, en imprégnant d'une manière intégrale le tissu, au moyen de solutions concentrées, diminuant le retrait pendant l'incinération. En effectuant cette dernière à des pressions et températures plus élevées que celles auxquelles le manchon est soumis en pratique, ce manchon ne se rétrécira plus ultérieurement et conservera sa forme la plus convenable. Pareille méthode permet aussi de corriger le manque de durée lumineuse de certaines qualités inférieures de manchons.

Une imprégnation profonde et régulière des tissus s'obtient surtout par la pulvérisation : non pas par le revêtement d'un squelette au moyen d'oxydes réduits à un état d'extrême division ; mais par l'injection, dans les tissus, de fluides moins dilués que ceux qu'on utilise actuellement. Dans cette voie, on est amené à l'emploi de matériaux éclairants solides, très finement pulvérisés, — ce qui offre des avantages à tous égards.

L'éclat lumineux des becs forcés provient en partie de la traction exercée sur le manchon, en quelque sorte tendu sur la couche de gaz comprimés. Ces derniers circulent plus librement dans la trame d'oxydes et en contournent mieux les mailles.

Mais le rôle dévolu au manchon s'efface tant soit peu en présence des grandes intensités calorifiques mises en ligne. Aussi, avec de bons manchons et des brûleurs bien étudiés, arrive-t on à produire des effets lumineux comparables à ceux des becs forcés, tout en ne dépassant guère 70 millimètres de pression et une consommation de 300 litres à l'heure.

Quels que soient les procédés employés, si les pressions deviennent trop fortes, les gaz se répandent à travers les mailles du manchon et s'opposent à l'accomplissement normal des dernières réactions dans le corps incandescent.

En effet, l'incandescence n'est pas tant fonction de la chaleur de combustion que de la température. Encore, celle-ci ne doit pas dépasser un certain degré, attendu que les oxydes émettant la lumière restent forcément le siège des dernières combinaisons. Une combustion parfaite à l'intérieur du manchon n'aurait pas pour résultat d'accroître le rendement lumineux ; elle l'abaisserait, au contraire. D'après ceci, la flamme des brûlenrs à incandescence est réductrice. Elle se complète seulement lorsque ses éléments pénètrent dans les oxydes et s'y condensent, ou bien qu'ils attirent leur oxygène, par suite de l'affinité chimique exaltée sous l'influence des hautes températures.

Il est à présumer que l'oxygène nécessaire aux réactions finales des produits de la flamme est d'abord emprunté à la matière ajoutée au corps principal, formant le noyau de la molécule éclairante.

(1) Imprimerie universitaire Moreau, 4, rue d'Or, Bruxelles.

Cette soustraction d'oxygène, dans les régions extérieures, provoque un déplacement du même élément à la surface de contact des deux oxydes et un tassement de leurs couches centrales. Ainsi la molécule se condense en augmentant de vitesse de rotation et, par suite, elle entraîne dans sa nouvelle sphère d'activité l'oxygène atmosphérique qui a pris la place des produits épuisés de la combustion du gaz. Cet oxygène, absorbé de la sorte, fait regagner au sphéroïde ses dimensions primitives, tout en ralentissant son mouvement giratoire. Par conséquent, les deux phases de l'action réciproque en jeu dans le phénomène se résument en une pulsation rapide qui se répète un nombre incalculable de fois dans un laps de temps très court. Par la présence, dans le voisinage immédiat, de molécules semblables à celle dont on vient d'analyser les conditions et affectées d'une manière identique, les pulsations se conjuguent et engendrent des ondes debout qui constituent les rayons lumineux. (*A suivre*).

NOTE SUR UNE MATIÈRE COLORANTE NATURELLE

PROVENANT DE LA COCHINCHINE

Par **M. O. Picquet.**

(*Bulletin Société ind. de Rouen*, juillet et août 1897).

L'année dernière à pareille époque, j'avais l'honneur de vous entretenir de deux produits tinctoriaux naturels que j'avais reçus de l'Annam (1); l'un de ces produits, le *Cay-Dà*, me paraissait présenter un intérêt tout particulier pour la teinture et l'impression du coton.

En étudiant dans les ouvrages spéciaux les procédés de fabrication des extraits tinctoriaux qui nous arrivent des colonies anglaises et hollandaises sous le nom générique de *Cachous*, on est frappé du nombre considérable de plantes qui peuvent fournir ces matières colorantes. Ces plantes appartiennent à des familles différentes ; les légumineuses, avec l'*Acacia catechu* Willd (2), l'*Acacia suma* Kurz, qui sont de grands et beaux arbres, et croissent abondamment dans les Indes Orientales et l'archipel indien ; le palmier aréquir ; *Areca catechu* L à la haute tige svelte et élégante ; les Rubiacées avec les *Uncaria gambir*, *acida*, *ovalifolia sclerophylla* ; les Myrtacées avec les *Eucalyptus rostrata*, *corymbosa*, *citriodora*, et *resinefera*, les Polygonées avec le *Coccalaba uvifera*, les Rhyzophorées avec le *Rhyzophora mangle*, très commun sur les côtes de presque toutes les régions tropicales, etc., etc.

Certains de ces cachous, et principalement ceux qui sont destinés à des usages médicaux, se recueillent par incision des tiges, comme cela se fait, par exemple, chez nous pour la térébenthine. Les cachous destinés à la teinture s'obtiennent en faisant bouillir avec de l'eau les parties les plus tendres de la plante ; lorsque la consistance de l'extrait est suffisante, on le coule directement dans des caisses garnies intérieurement de feuilles ou de nattes grossières, ou bien on le divise en morceaux cubiques que l'on achève de sécher au soleil. Cette fabrication rudimentaire, dans des pays où la main-d'œuvre et le combustible sont d'un extrême bon marché, explique le bas prix relatif de ces produits.

J'ai voulu rechercher si, parmi les productions de nos colonies de l'Extrême Orient on ne trouverait pas l'équivalent de ces matières colorantes, dont j'ai déjà expliqué l'importance, et qui, grâce à leurs propriétés à la fois astringentes et colorantes, ne peuvent être remplacées, dans la plupart de leurs usages, par les matières colorantes artificielles.

Le nouveau produit que je présente aujourd'hui me semble avancer considérablement la solution de cette intéressante question. Je l'ai reçu le mois dernier de mon frère, M. Camille Picquet, contrôleur des contributions directes à Saïgon (Cochinchine).

C'est une écorce enlevée sur le bois déjà sec. Les teinturiers du pays se procurent le bois tout entier et enlèvent l'écorce de la façon la plus rudimentaire, au moyen d'un couteau.

Pour donner une idée du peu d'importance que l'on attache à la main-d'œuvre dans notre colonie, mon frère m'écrit que, pour écorcer la quantité de bois nécessaire pour donner environ trois kilos du produit, le marchand lui a fourni en même temps trois femmes pour faire ce travail.

On aurait certainement une réduction considérable de cette main-d'œuvre en écorçant le bois vert, comme cela se fait pour le *Cay-Dà*, dont j'ai parlé l'année dernière.

Le produit que je viens d'étudier porte le nom de *Cay-Duôc*. Il présente de grandes analogies avec le *Cay-Dà*, dont il ne se différencie que par quelques réactions et par la coloration un peu plus jaunâtre de l'extrait aqueux.

J'ai procédé à l'égard de ce produit comme je l'avais fait pour les deux autres ; l'extrait préparé à l'eau distillée, et filtré, m'a donné les réactions suivantes :

Extrait.	Coloration brun-rouge plus jaunâtre que l'extrait de *Cay-Dà* précédemment cité.
Gélatine	Précipité abondant couleur chair.
Alun	Précipité brun vif peu sensible.
Acétate d'alumine. . . .	Précipité abondant brun jaunâtre vif.
Nitrate d'alumine	Comme l'alun.
Acétate de fer	Précipité noir bleu.
Sulfate ferreux.	Précipité olive jaunâtre.
Sulfate ferrique	Précipité noir verdâtre
Sulfate de cuivre	Précipité brun Van-Dyck-clair.
Bichromate de potasse. .	Précipité abondant brun vif.
Acétate de plomb	Précipité volumineux chocolat clair.
Chlorure stanneux. . . .	*id.*
Chlorure stannique . . .	Précipité volumineux chocolat clair.
Acide sulfurique	Précipité caseux brun clair.
Acide nitrique	Précipité brun sépia.
Acide chlorhydrique. . .	Précipité brun clair.
Soude caustique	Précipité brun rouge vif très foncé aussitôt redissous. Coloration plus foncée de la liqueur,
Ammoniaque.	Comme la soude, mais moins accentué.

(1) *Mercure scientifique*. Janvier 1897, p. 3.

(2) Voir leçons sur les matières premières organiques, par le Dr G. Fennetier.

Ferrocyanure	Rien à froid ni à chaud, avec le temps, précipité brun rouge foncé.
Ferricyanure	Précipité abondant brun jaunâtre.
Bichlorure de mercure. .	Rien à froid ni à chaud.
Nitrate d'argent	Précipité volumineux brun clair.
Chlorure d'or	Précipité brun Van-Dyck foncé
Chlorure vanadeux . . .	Précipité brun olivâtre foncé.
Solution vanadique . . .	*id.* plus rouge.
Chlorure de chaux	Précipité brun très foncé (comme avec le bichromate). Vire au brun jaunâtre et se décolore peu à peu. Reste jaune avec un léger précipité.

Ces réactions se rapprochent sensiblement de celles fournies par le *Cay-Dà*, le *Cû-Nâo* et les cachous.

Il est très vraisemblable que l'extrait que l'on préparerait sur place avec les différentes parties de la plante fraîche s'en rapprocherait encore davantage.

Pour établir des points de comparaison plus complets, j'ai préparé des couleurs d'impression sur coton :

1° Avec le *Cay-Dà* ;
2° — *Cay-Duoc* ;
3° — Cachou jaune ;
4° — Cachou brun.

Il n'était guère facile de doser exactement la matière colorante de ces quatre produits ; pour rendre ces essais comparables dans la limite du possible, j'ai pris des dissolutions de cachou à 100 grammes par litre, et j'ai amené les extraits de *Cay-Duoc* et de *Cay-Dà* au même degré aréométrique, soit à peu de chose près trois degrés et demi Baumé.

L'extrait a été additionné d'un dixième de son volume d'acide acétique ordinaire afin d'éviter tout dépôt, et filtré au papier. La couleur d'impression a été obtenue en épaississant chacun des extraits avec la gomme d'Alsace à raison de 150 grammes par litre, pour éviter une trop grande dilution. On a laissé tremper la gomme pendant quelques heures, et achevé la dissolution en chauffant quelques instants à 60-70° C. La consistance répond à peu près à celle de l'eau de gomme 750 grammes par litre.

Les échantillons imprimés ont été partagés en quatre parties :

1° Sans aucun traitement ;
2° Chromés à chaud comme les cachous ordinaires ;
3° Vaporisés une heure sous pression ;
5° Vaporisés et chromés.

Le vaporisage augmente déjà sensiblement l'intensité de la nuance ; le passage en chromate la développe encore davantage et la fixe complètement.

Les nuances données par le *Cay-Duoc* et le *Cay-Dà* sont peu différentes l'une de l'autre, et peuvent se placer entre le cachou jaune et le cachou brun.

La conclusion de cette étude, comme de la précédente, c'est que nous pouvons espérer retirer de nos colonies des produits tinctoriaux d'une grande importance ; il ne me paraît pas douteux que la Cochinchine puisse nous fournir, le jour où on le voudra, des cachous d'aussi bonne qualité que ceux que nous recevons des autres pays ; on pourra se faire une idée de l'intérêt qui s'attache à ces produits en examinant les chiffres fournis par la statistique officielle : en 1896, la France a reçu environ dix millions de kilogrammes de cachou de toutes provenances, représentant une valeur de près de six millions de francs.

EBULLIOMÈTRE ET VAPORIMÈTRE

Par le Dr **F. Imkoff.**

(*Bulletin des vinaigriers belges.*)

La connaissance de la teneur en alcool des liquides employés en vinaigrerie est de toute importance : en effet — et je crois inutile d'insister — une solution alcoolique ne subit la fermentation acétique que si l'alcool n'y dépasse pas une proportion déterminée. D'autre part, si cette proportion est trop faible, on risque bien de provoquer une oxydation trop complète.

Lorsque le travail d'oxydation s'accomplit, l'évaluation de la quantité d'alcool libre renfermé dans le vinaigre en formation est la meilleure indication qui puisse renseigner sur la marche de l'opération : on voit exactement par ce moyen où en est celle-ci, et combien il faut encore de jours pour parachever l'acétification. Cette recherche, quand en même temps on prend soin de titrer le vinaigre est encore plus utile, et permet de savoir s'il n'y a pas eu de perte, comme cela arrive quelquefois, la somme des degrés alcooliques et acétiques devant correspondre, à peu près, à la force alcoolique du liquide primitif.

Ces deux recherches sont à la portée de tout le monde grâce aux deux instruments qui ont noms respectivement : *Ebulliomètre et Vaporimètre.*

Ebulliomètre. — Cet appareil, inventé par Salleron, indique avec une approximation suffisante la quantité d'alcool contenue dans les diverses dilutions alcooliques. Il est d'un emploi plus facile que l'alambic dont se servent encore aujourd'hui beaucoup de personnes, et ses indications sont plus rapides.

Salleron, (1) s'est basé sur ce fait que la richesse en alcool d'un liquide est d'autant plus grande que la température d'ébullition en est moins élevée, le degré alcoolique augmentant toutefois plus rapidement que la proportionnalité en raison inverse de la température d'ébullition. Mais la pression atmosphérique variant d'un moment à l'autre, la température d'ébullition varie aussi ; c'est pourquoi Salleron recherche chaque fois d'abord la température d'ébullition de l'eau, cette température correspond à 0° d'alcool.

L'appareil tout en cuivre, est assez compliqué dans sa construction, mais on peut le considérer simplement comme un récipient présentant seulement deux ouvertures dans sa partie supérieure. Ces deux ouvertures sont munies de tubulures verticales dont l'une est destinée à être fermée par un bouchon de caoutchouc que traverse un thermomètre gradué en dixièmes de degrés, de + 85° à 101°, l'autre, plus longue, met en communication l'intérieur du récipient avec l'air extérieur. Pour prévenir l'affaiblissement en alcool du liquide pendant l'opération, cette dernière tubulure est entourée d'un manchon rempli d'eau froide.

A cet instrument sont joints :

1° Une éprouvette graduée montrant 100 divisions

(1) Nous avons le regret d'annoncer la mort de ce savant, un des plus anciens abonnés du *Moniteur Scientifique.*

égales qui correspondent à un peu plus de 50 centimètres cubes.

Au niveau de la 30e division est écrit *Eau*.

3° Une règle munie de 3 échelles : une médiale et mobile portant une série de divisions égales, la division située au bas de la règle est marqué 86, celle située en haut 101 ; ces divisions sont en outre subdivisées en dixièmes.

Les deux échelles latérales sont fixes, sur celle de gauche sont écrits les mots *Eau et alcool*, et sur celle de droite *Vins ordinaires*. Ces deux échelles présentent une graduation allant, en partant du haut de la règle, de 0 à 25. Les divisions ne sont pas égales, et deviennent plus petites au fur et à mesure qu'on se rapproche de la 25e. L'échelle *Vins ordinaires* est un peu plus longue que l'échelle *Eau et alcool*.

Si on fait glisser l'échelle médiale où est écrit *Centigrade* — de telle sorte que 101 soit en face du 0 des échelles latérales, on constate que le trait 25 de l'échelle *Eau et alcool*, correspond au trait 87.6 de l'échelle *Centigrade* — le trait 25 de l'échelle *Vins ordinaires*, correspond à peu près au trait 87.4 de l'échelle *Centigrade*.

Supposons qu'on ait à essayer un vin.

On commence par verser dans l'éprouvette graduée de l'eau, jusqu'à la division 30 et on introduit cette eau dans l'appareil, on place le thermomètre dans la tubulure *ad hoc* et on chauffe à l'aide d'une lampe à alcool. L'eau entre en ébullition, le thermomètre monte et s'arrête à un moment donné, soit par exemple 100°.

Puis on vide l'appareil, on le lave avec du vin à essayer et on y introduit de ce dernier une quantité égale aux 100 divisions de l'éprouvette. On remplit d'eau froide le manchon qui entoure la longue tubulure, on replace le thermomètre dans l'autre tubulure et on chauffe. Le liquide se met à bouillir, le thermomètre monte et s'arrête à 93° par exemple.

Il suffit maintenant de prendre la règle et de faire venir la division 100 de l'échelle *Centigrade* en face de la division 0 de l'échelle *Vins ordinaires* et de rechercher sur cette dernière échelle quel nombre correspond à 93° : on constate que c'est environ 9 ; ce qui veut dire que le vin a une richesse alcoolique de 9 °/₀.

Vaporimètre (*de Gessler*). — L'instrument repose sur le principe suivant : la force expansive d'un mélange d'alcool et d'eau, à la température d'ébullition de l'eau, est d'autant plus considérable que le mélange renferme plus d'alcool.

Il comprend : 1° Un tube recourbé en U, à branches très inégales. La petite branche qui n'a que 2 centimètres, a été usée de manière à boucher exactement le goulot d'une petite fiole de verre. Celle-ci est étranglée de manière à former deux renflements, un grand qui renferme du mercure jusqu'à un trait gravé sur le verre, un autre plus petit qui sert à contenir le vinaigre mis à l'essai. L'autre branche du tube en U a 25 centimètres et est accolée à une planchette sur laquelle est gravée une échelle longue de 15 c. 7 et portant des divisions égales allant de 0 à 7. Chaque division est en outre subdivisée en dixièmes.

2° Un récipient en cuivre ouvert supérieurement, destiné à l'eau que l'on porte à l'ébullition. Ce récipient est recouvert d'un capuchon en cuivre percé d'un trou à son sommet, et est porté par trois pieds.

La petite fiole renfermant la quantité voulue de mercure, on achève de la remplir avec du vinaigre, puis tenant toujours la fiole ouverte en haut, on fixe dans le goulot la petite branche du tube en U, et on renverse le tout. Le vinaigre vient ainsi occuper le fond de la fiole. Pendant cette manipulation, il faut éviter toute entrée d'air dans la fiole.

La planchette de la longue branche du tube étant fixée par sa partie inférieure, dans une bague portée par le récipient de cuivre dans lequel on a introduit un peu d'eau, la fiole remplie de vinaigre et de mercure doit se trouver dans une situation telle, qu'elle soit seulement sous l'influence de la vapeur de l'eau lorsque celle-ci entrera en ébullition. Afin de prévenir la perte de chaleur, on recouvre la fiole du capuchon en cuivre qui vient s'appliquer sur le récipient renfermant l'eau. Celle-ci est portée à l'ébullition grâce à la chaleur d'une lampe alcool.

A un moment donné on voit le mercure monter dans la grande branche, et s'arrêter à un niveau déterminé. Je suppose que ce soit au trait 4, cela veut dire que le vinaigre renferme 4 % d'alcool non transformé.

CHEZ LES VINAIGRIERS ALLEMANDS

Par **M. Cimmermans**

(*Bulletin des Vinaigriers belges*).

Le 26 juin eut lieu l'assemblée générale de l'Association des vinaigriers allemands, à Königswinter sur Rhin.

Le professeur Dr M. Delbrück, de Berlin, le chef de l' « Institut des fermentations et des fabrications de l'amidon », présentait à l'assemblée le premier rapport sur les travaux de la section de la vinaigrerie au dit Institut.

Les nouveaux bâtiments de l'Institut seront achevés à bref délai et comprennent une superficie totale de 2 400 mètres carrés. Une salle de 200 mètres carrés servira à l'exposition permanente des ustensiles, matières premières et produits de la fermenta-

tion. Dans la cour se trouve un bâtiment d'une superfice de 800 mètres carrés pour les essais pratiques. On y trouvera une distillerie, une fabrique de levure, une fabrique d'amidon et une vinaigrerie en marche.

La vinaigrerie comprend deux salles de 75 mètres carrés. Il y aura deux séries d'appareils pour le vinaigre d'alcool, dont la première travaillera régulièrement, tandis que la seconde servira aux différents essais. Les vinaigres de vin, de fruits, etc., seront travaillés dans une place spéciale.

A l'Institut sera également attachée une école pour vinaigriers, à laquelle ne seront admis que des vinaigriers, leurs fils ou chefs de fabrication. Il y aura annuellement deux cours, un de dix jours au mois de mai pour les vinaigriers expérimentés, et un de quatre semaines en juillet pour ceux qui veulent suivre des cours plus détaillés.

Cet institut, subventionné par le gouvernement allemand de 20 000 francs annuellement rendra sans doute de grands services à la vinaigrerie allemande. Les résultats des recherches sont régulièrement publiés dans l'*Essig-Industrie* et par là peuvent profiter également à la vinaigrerie belge.

Quand donc le gouvernement français imitera-t-il le gouvernement allemand dans la façon intelligente de favoriser l'industrie nationale ? Faudra-t-il rappeller les entraves apportées ici à l'emploi de l'alcool dans l'industrie ? La dénaturation qui a été récemment introduite, s'oppose dans les fabriques de matières colorantes à l'usage de l'alcool dénaturé, par suite mettent nos industriels en état d'infériorité vis-à-vis de leurs concurrents. Nous reviendrons du reste sur ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

Éléments de Chimie physiologique, par Maurice Arthus, professeur de Physiologie et de Chimie physiologique à l'Université de Fribourg (Suisse). *Deuxième édition, revue et corrigée.* 1 vol. in-16 diamant, avec figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges . . . . 4 fr.

Dans la préface de la première édition, l'auteur disait : « Actuellement, il n'existe pas d'ouvrage qui, intermédiaire aux traités de chimie physiologique et aux traités de physiologie, contienne toutes les notions chimiques nécessaires à l'étudiant en physiologie. Je me suis proposé de combler cette lacune ». Le succès a répondu à l'attente puisque la première édition a été épuisée en moins de deux ans. Dans cette seconde édition le plan général et l'étendue de la première ont été conservés. On s'est borné à rectifier les quelques erreurs de détail qui s'étaient glissées dans le premier travail, et à introduire les modifications rendues nécessaires par le développement de la science.

PETITES NOUVELLES

Enseignement de la Photographie

Organisé par le journal « LA PHOTOGRAPHIE »
DEUXIÈME ANNÉE (1897-1898)

M. G.-H. Niewenglowski, préparateur à la Sorbonne, ouvrira son Cours public de Photographie le jeudi soir 4 novembre, à huit heures et demie, et le continuera les jeudis suivants à la même heure, au *Polytechnicum, rue Jacob, 12, Paris.*

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.
Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

Un CHIMISTE, ancien élève d'une Ecole de Chimie Industrielle, actuellement préparateur dans une Faculté de Sciences, très au courant des analyses industrielles et agricoles, demande une place de Chimiste dans l'Industrie.

S'adresser au Bureau du Journal. E. M.

CHIMISTE, connaissant bien le travail d'analyses médicales, industrielles ou agricoles, ainsi que la fabrication des Produits Chimiques, demande situation.

S'adresser au Bureau du Journal. E. V.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1897

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

L'INDUSTRIE DU COTON EN RUSSIE

Journ. of the Soc. of Arts, 1897, p. 933.

L'industrie du coton en Russie remonte au XVIIIe siècle. Avant l'existence de filatures, on distribuait aux paysans du fil qu'ils devaient transformer, à l'aide de simples métiers à la main, en produits vulgaires. Mais bientôt de petits ateliers de vingt à trente métiers commencent à naître et, vers le milieu du XVIIIe siècle, l'industrie cotonnière se répand si rapidement dans les villages qu'elle tue le tissage de la toile. Vers la même époque, l'industrie de l'impression sur calicot était née, d'abord dans le village d'Ivanovo (gouvernement de Vladimir) où il y avait déjà, à la fin du siècle dernier, plusieurs fabriques.

Les futaines et les calicots russes avaient, à cette époque, la réputation d'être de beaucoup supérieurs aux produits similaires de l'Europe occidentale. Dès le commencement de ce siècle, la fabrication de calicots à gros grains, à l'aide de fil anglais, a commencé à s'étendre à d'autres localités que celles de Moscou et de Vladimir, et la demande avait tellement augmenté qu'on avait songé à monter des filatures. Cependant, la guerre de 1812 arrêta brusquement le développement de cette industrie, mais déjà pendant la période de 1870 à 1880 elle recommença à s'étendre rapidement et, plus tard, elle attira un grand nombre d'ouvriers et des gros capitaux. Comme, à cette époque, la Russie ne fabriquait pas elle-même de machines, elle était obligée d'avoir recours à l'Angleterre pour couvrir ses besoins en machines à filer. Mais jusqu'en 1842, l'exportation de ces machines était prohibée par l'Angleterre et il fallait employer la ruse et la fraude pour les obtenir.

Malgré ces multiples obstacles il y avait, en 1843, quarante filatures avec plus de 350 000 broches et, dix ans après, leur nombre montait à plus d'un million. On constate surtout le développement qu'a pris l'industrie cotonnière, en Russie, par l'accroissement des quantités de coton importé. En 1855, l'importation ne dépasse pas 1 500 000 pouds; plus tard elle atteint annuellement les chiffres suivants : 1877-1881 — 5 800 000 pouds; 1887-1891 — 8 100 000; 1892 — 9 400 000; — 1893 — 7 600 000 et, enfin, 1894 — 11 300 000. Ces chiffres se rapportent au coton introduit par les frontières d'Europe, mais à ceci il y a lieu d'ajouter encore 800 000 à 900 000 pouds introduits par la frontière d'Asie.

Un fait plus remarquable encore, c'est l'établissement de la culture du coton en Russie même, culture qui prend chaque année une extension plus considérable au Turkestan ainsi que dans les dépendances de Khiva et de Bokhara.

Il y a une quinzaine d'années, cette culture avait produit plus de 3 000 000 de pouds et il y a tout lieu de croire qu'actuellement ce chiffre est considérablement dépassé. L'industrie du coton est développée à un si haut point que toutes les demandes du peuple russe peuvent être couvertes presque entièrement par les produits nationaux. L'importation du fil a tellement diminué qu'elle n'est plus que de 2 1/2 %, et même les produits fabriqués importés ne dépassent guère la trois centième partie de la consommation totale. Il est vrai, d'autre part, que l'exportation est encore très minime. C'est seulement l'Asie qui présente une certaine importance à ce point de vue, attendu qu'elle consomme des quantités de plus en plus grandes de produits russes.

En ce qui concerne le nombre de broches, la Russie occupe la première place parmi les pays du continent européen. En 1891, il y avait, en Russie, 6 000 000 de broches; la France et l'Allemagne n'en possédaient que 5 000 000 chacune et pour les autres pays du continent leur nombre était plus bas encore. Ainsi donc, le quart de toutes les broches du continent revient à la Russie, et, malgré cela, elle en possède sept ou huit fois moins que l'Angleterre.

L'industrie cotonnière russe est protégée contre la concurrence étrangère par des droits d'entrée élevés.

En général, elle ne va pas au-delà de numéros moyens et elle s'arrête au numéro 70; la quantité totale produite en un an est de 28 à peu près. C'est le système anglais qui est adopté pour le numérotage, c'est-à-dire, que les numéros sont établis sur la base du nombre d'écheveaux de 840 yards par livre anglaise. Ces nombres sont employés pour la fabrication du calicot, qui est ensuite blanchi, teint et imprimé.

BRULEURS ET MANCHONS
POUR L'INCANDESCENCE PAR LE GAZ

Communication de **M. A. Bandsept.**

Association des gaziers belges (1).

(*Suite et fin*). (2)

En résumé, l'oxygène sortant du composé thorium-cérium, pour parfaire les dernières réactions avec les produits de la flamme, est remplacé par de l'oxygène atmosphérique déjà doué d'une certaine quantité d'énergie et qui, après occlusion dans les interstices moléculaires du cérium, jouit, au départ, de propriétés comparables à celles qui caractérisent l'état naissant.

S'il l'on admet que le phénomène prenne naissance dans les pores moléculaires de la matière excitatrice, c'est-à-dire que l'oxygène extérieur et les gaz de la flamme s'y unissent pour former les produits normaux de la combustion, la chaleur ainsi développée aurait pour effet d'imprimer un mouvement vibratoire aux particules ultimes de cette matière, mouvement qui engendrerait, à son tour, la lumière.

Ou bien, l'oxyde rare est réduit par l'hydrogène et l'oxyde de carbone, puis réoxydé par l'oxygène de l'air à haute température, avec émission de lumièree correspondant à la rentrée d'oxygène dans le corps; ou il y a absorption superficielle des gaz qui, ainsi condensés, donnent une combustion intense et une vibration moléculaire.

(1) Imprimerie universitaire Moreau, 4, rue d'Or, Bruxelles.
(2) Voir *Mercure Scientifique*, Novembre 1897.

Les transformations de mouvement, dans les deux processus, n'étant jamais absolument complètes, il en résulte un changement graduel dans l'état même du corps qui, au bout d'un certain temps, lui fait perdre son pouvoir émissif.

Quelle que soit l'explication que l'on admette, il reste acquis que le manchon, en vertu de la loi du travail maximum, contribue à exalter les affinités chimiques engagées dans le système — raison de plus pour ne pas forcer outre mesure l'action thermale extérieure.

Les manchons en platine et congénères, lorsqu'ils sont rendus très poreux et légers, font bien ressortir cette propriété consistant à provoquer et épuiser les combinaisons qui se traduisent par de l'incandescence. En employant des brûleurs assez longs, avec prises d'air ménagées à la partie inférieure, on parvient à leur donner un bel éclat déjà aux pressions de ville. Mais la durée de ces manchons diminue avec leur valeur d'éclairement.

D'après ce qui précède, la luminosité du manchon exige : un oxyde assez stable, un peu d'un autre oxyde pouvant varier de degré d'oxydation ; les deux ne doivent, en aucun cas, réagir comme acide et base. On a vu que les corps adjoints jouent le rôle de transmetteurs d'oxygène. Ils sollicitent les dernières réactions de la flamme en lui cédant le complément d'oxygène nécessaire, qui se combine à l'état naissant,... et incorporent ensuite une quantité équivalente du même élément puisé dans l'air ambiant.

L'avantage du thorium comme base provient de sa grande porosité et de sa très faible capacité calorifique. Par l'incinération du nitrate de thorium, il se forme, avec gonflement, un résidu excessivement léger et divisé qui enserre les particules d'oxyde de cérium, quand le manchon est terminé.

La matière catalytique se trouve, en quelque sorte, en suspension dans le support. Si elle y est répandue en proportion définie, elle appuiera au mieux les actions calorifiques en œuvre dans le système.

Parmi les oxydes rares, le cérium est celui qui se prête le mieux au travail d'occlusion des gaz. Son efficacité est plus marquée aux hautes températures qu'aux basses.

Quant à l'émission de la lumière, elle dépend de la rapidité avec laquelle les corps prennent la température de la flamme. Cette qualité est relative à la finesse de la matière et à sa résistance au feu. Tout corps suffisamment ténu et réfractaire s'irradie dans la flamme de Bunsen.

Conformément à ce qu'on vient de voir, l'excitant — cérium pour les manchons genre Auer, chrome pour les autres — ne doit jamais être répandu qu'en faibles traces sur la matière principale, thorium ou alumine. S'il en était autrement, la libération à la surface du composé n'affecterait pas les couches en contact avec l'élément central et la transformation moléculaire ne s'opérerait pas.

Si la catalyse prédomine dans l'acte d'émission de la lumière, des tranches épaisses de la matière excitante feraient office d'écran et empêcheraient encore l'évolution qui s'accompagne d'incandescence.

BRULEURS BANDSEPT

Le brûleur Bandsept dont il a été question se compose, en substance, d'un injecteur déterminant le meilleur entraînement d'air, pour une pression donnée, et servant à refouler les gaz à travers un atomiseur destiné à parfaire leur mélange intime. L'injecteur est formé d'un bec débouchant à l'intérieur d'un faisceau de tuyères coniques à section croissante et surmonté d'un tube divergent. Ces tuyères sont fixées dans un corps de cylindre ouvert ou percé de trous. Dans dernier cas, un anneau de réglage tourne sur le cylindre.

Le gaz d'éclairage pénètre dans l'appareil par le bec d'injection, à cavité progressivement rétrécie, qui a pour but de lui imprimer la plus grande vitesse possible à son entrée dans les tuyères. A mesure que le jet s'élève dans le faisceau, il entraîne l'air avec lui et chaque élément ou tronc de cône de ce faisceau contribue à la formation du mélange par son aspiration propre et l'appel d'air qu'il détermine dans le milieu ambiant. Le mélange se complète donc graduellement, pour pénétrer avec toute la force vive disponible entre les mailles de l'atomiseur, où il se pulvérise.

En tournant l'anneau obturateur, on peut démasquer plus ou moins les orifices superposés dans le corps du bec et varier ainsi la quantité totale d'air induite.

Lorsqu'on pousse l'admission de l'air jusqu'au point de saturer le gaz, on voit apparaître, au-dessus de la dernière toile de l'atomisenr, une mince nappe bleu-clair qui constitue la base d'une flamme violette, chimiquement homogène. A ce moment, si l'on augmente encore l'accès d'air, la pellicule en voie de subir la transformation chimique rentre dans le brûleur, sans toutefois entraîner aucun retour de flamme. Au contraire, si l'on réduit progressivement l'accès d'air, la nappe bleu se soulève en pointe et la zone de formation s'accentue de plus en plus aux dépens de la partie externe de la flamme.

Avec le nouveau brûleur, on peut donc parcourir toute la série des combustions, depuis les plus lentes et les plus imparfaites jusqu'à celles qui sont complètes et instantanées. Pour ces dernières, le brûleur est entièrement ouvert et le mélange théorique de gaz et d'air est envoyé, complet et vif, dans la flamme. Celle-ci acquiert, dès lors, des effets calorifiques aussi puissants que ceux du chalumeau. Déjà à la pression de la ville, ces flammes permettent de fondre instantanément de minces fils de platine, et, en quelques secondes, des tiges de cuivre et de fer épaisses de plusieurs millimètres.

Appliqués à l'incandescence, ces brûleurs donnent d'excellents résultats, ainsi que le prouvent les chiffres ci-dessous, relevés contradictoirement dans le laboratoire :

Pression	Consommation		
—	—		
52 m/m.	Consommation horaire	104	litres
30 —	— —	87,5	—
25 —	— —	83,5	—

Intensité	Rendement		
—	—		
11 carc. 45	1 carc. pour	9	litres
9 carc. 25	— —	9,45	—
8 carc. 77	— —	9,52	—

Dans la pratique, la carcel-heure ressort à environ 10 litres de gaz.

Un second genre de brûleur se compose également d'un injecteur à gaz débouchant à l'intérieur de tuyères surmontées d'un tube, dont l'extrémité évasée est munie de toile métallique. Cette toile supporte en son milieu un disque avec bouton tourné en bas, afin de pénétrer la colonne de gaz ascendants et de diriger ceux-ci, sans choc, vers l'orifice annulaire de sortie. Les prises d'air sont toujours superposées dans le corps du brûleur, mais sont dirigées sous différents angles, au moyen de plans inclinés, de façon à obtenir un brassage du mélange en formation. Celui-ci est d'ailleurs revivifié à l'orifice de combustion, comme précédemment.

Afin d'augmenter plus encore l'alimentation d'air, on fait usage d'une lance à gaz à jet et couronne.

Ces brûleurs fonctionnent à toutes les pressions et conviennent à toutes espèces de manchons. Pour ceux du genre Auer, les essais ont donné en moyenne :

Pression.	Consommation.	Pouvoir lumineux
—	—	—
Pouces.	Pieds cubes	Bougies
22/10	5,6	152

tandis qu'on n'obtient ordinairement que : 104 aux mêmes pressions et consommations.

C'est donc la bougie-heure par litre de gaz ; c'est-à-dire un rendement tout aussi favorable que celui que l'on obtient des systèmes d'incandescence au moyen du gaz comprimé ou à tirage forcé.

Du reste, on peut activer le tirage en faisant fonctionner les becs dans un but de ventilation, ainsi que cela se pratique pour les lampes à récupération. En employant à cet effet des brûleurs I, du grand modèle et ouverts, avec un long capuchon, on réalise des foyers assez intenses pour satisfaire à toutes les applications.

PRODUCTION DU COCA AU PÉROU

Board of Trade J., oct. 1897.

Avant la découverte de la cocaïne et de ses propriétés anesthésiques, la consommation du coca était limitée aux seules demandes de quelques provinces du Pérou, dans lesquelles l'industrie minière était développée, les mineurs refusant de travailler faute d'une ration de coca. Il y a vingt ans, suivant l'Economista de Lima, cette plante n'était cultivée que dans les régions qui jouissaient d'un climat et de conditions de travail très favorables. Dans la province d'Otuzco, la culture rationnelle du coca était seulement introduite dans les haciendas de Choquisongo et de Sanjuinas et les quantités récoltées suffisaient amplement aux besoins de la consommation locale et des districts miniers de Salpo et de Saypullo.

Il y a quelque temps, la production de coca a pris un notable développement et, actuellement, la province d'Otuzco est, à ce point de vue, la plus importante région ; sa production dépasse même celle des provinces de Huamachuco et de Cajabamba et cela, non seulement en quantité, mais aussi en qualité. Le nombre d'arbrisseaux est de 2 700 000, dont la majeure partie n'ont pas encore atteint, dans cette province, leur plus complet développement. Le coca provenant de ces régions est acheté par deux maisons de Frujillo pour les fabriques de cocaïne de Lima, et, comme ces maisons jouissent d'une sorte de monopole, elles font les prix à leur gré. Les propriétaires des haciendas de Huayobamba et de Cayanchal ont l'intention d'établir des fabriques de cocaïne dans le voisinage immédiat de leurs plantations, ce qui pourrait avoir pour effet une baisse des prix. A l'exception de l'hacienda de Chuquillanqui, située sur le fleuve du même nom, toutes les autres plantations de coca se trouvent le long de la rivière Chicama.

Pour donner de bons résultats, le coca devrait être cultivé dans des localités dont la température ne descend que rarement à 24°C. et monte fréquemment jusqu'à 30°C. Au point de vue de l'altitude, les plantations de Callaucas et de Huayobamba sont, pour la plupart, situées à 2 000 — 4 000 pieds au-dessus du niveau de la mer ; un petit nombre seulement se trouvent à 5 000 pieds d'altitude, mais le produit est, dans ce cas, d'une qualité inférieure. Les haciendas de Chuquillanqui et quelques autres de moindre importance sont situées à 2 000 pieds d'altitude environ.

La qualité du coca varie avec les conditions du sol. Le produit provenant d'un sol sec est meilleur que le produit venant d'un sol humide. C'est pour cette raison que le coca Chuquillanqui, tout en atteignant fréquemment une hauteur de 9 pieds environ, est loin de posséder la force et l'arome des produits de Callaucas et de Huyaobamba. Dans les régions de Pampas et de Callaucas, il y a environ quatre-vingts petits cultivateurs de coca ; à Compin, leur nombre dépasse une centaine, pendant qu'à Thuquillanqui il y en a à peine vingt, la culture du coca y ayant été introduite seulement dans ces dernières années.

L'INDUSTRIE DU SEL EN ESPAGNE

Chem. Trade J., oct. 1897

Jusqu'en 1869, les gouvernements espagnols détenaient le monopole du sel, mais à cette époque sa production et sa vente ont été déclarées libres. Dans la première moitié de 1896, le gouvernement proposa la réintroduction du monopole, mais finalement il s'arrêta à une augmentation de la taxe qui frappe les consommateurs : il la porta, dans ses évaluations, de 25 à 50 centimes par habitant ; il autorisa en outre les administrations locales des villes et des villages à exercer le droit exclusif de la vente ou bien d'en accorder le privilège afin que l'impôt prévu par les évaluations lui fût intégralement payé.

Dès lors, la taxe antérieure de 9 centimes par kilogramme de sel a été portée à 18 centimes par kilo-

gramme, à l'exception du sel utilisé par l'industrie et l'agriculture. Dans ce cas, l'impôt ne peut dépasser 12 centimos par kilogramme pour le produit noir et 25 centimos par kilogramme pour le produit blanc. Dans son dernier rapport, le Consul général des Etats-Unis à Barcelone dit que l'Espagne est riche en sel ; elle possède un grand nombre de mines, de marées et de sources.

Ce sont surtout les mines de Cordoua qui sont célèbres ; elles sont creusées dans un énorme bloc de sel, entièrement à découvert, sans crevasses et brillant d'un éclat chatoyant. Ses proportions colossales ne sont entamées ni par la chaleur, ni par le froid ou les pluies, et ses immenses et admirables grottes ne permettent point de deviner sa profondeur. Ensuite viennent, dans l'ordre de leur importance, les mines de Minglanilla, Añaran, Poza. Valtierra, Paucorbo, Manuel, Villena, Vilalgordo, Monovar, Villarubia, Ouda, Sarrion, El Pinoso, La Rosa, Sariego, Villaviciosa et Infiesto.

Il existe, en tout, cinquante-cinq mines de sel qui se repartissent comme suit : Alicante 2 ; Almeria 2 ; Barcelona 1 ; Burgos 6 ; Cuenca 3 ; Guadalajara 12 ; Huesca 3 ; Lerida 2 ; Santander 5 ; Soria 2 ; Feruel 4 ; Saragosse 15. A cela il convient d'ajouter encore cent soixante-cinq mines improductives, ce qui fait un total de deux cent seize mines pour l'Espagne entière, couvrant une superficie de 2 789 hectares. A Salumera il existe trente-six manufactures ayant produit, en 1894, 12 987 tonnes de sel évaluées à environ 4 millions de francs.

L'INDUSTRIE TEXTILE EN ALLEMAGNE

Journ. of. the Soc. of Arts, 1897, p. 1114.

D'après le recensement de l'année dernière il y a, dans l'Empire allemand, plus d'un million d'ouvriers occupés dans l'industrie textile seule. Le nombre exact est de 1 017 112, y compris hommes et femmes. En 1882, il n'y en avait que 932 592 et, fait digne de remarque, depuis 1883 le nombre d'ouvriers mâles est descendu de 582 070 à 552 230, soit une diminution de 29 840 ; les emplois devenus vacants par ce fait ont été pris par des femmes dont le nombre a monté de 350 522 à 464 316 dans le même espace de temps.

Ceci semble montrer que les femmes s'adaptent très bien aux travaux de l'industrie textile ; elles y sont en masse, et paraissent vouloir négliger les autres branches de l'industrie et particulièrement les travaux domestiques. Une conséquence de cette croissance de l'industrie textile, occupant un si grand nombre de personnes, a été un changement radical des usines, répondant mieux aux conditions hygiéniques et offrant aux ouvriers un certain confort.

Plus de la moitié des ouvriers engagés dans l'industrie textile sont employés pour l'apprêt des marchandises et le travail au métier, pour le cardage, le bobinage, le dévidage, le tordage, etc., au reste sont dévolus les autres travaux.

Comme preuve de l'énorme développement qu'a pris l'industrie textile en Allemagne, il convient de faire remarquer qu'en 1882 il y a été importé 410 370 tonnes de matière brute, et en 1893 l'importation a atteint le chiffre de 808 300 tonnes.

PRODUCTION DU SEL EN ANGLETERRE

Journ. of. the Soc. of Arts, 1897, p. 1114.

Les quantités de sel produit et consommé dans le Royaume-Uni pendant la période quinquennale 1891 à 1895 et les valeurs qu'elles représentent se répartissent comme suit : en 1891, 2 043 371 tonnes, évaluées à 976 824 livres sterling ; — 1892, 1 956 524 tonnes, valeur 861 401 livres ; — 1893, 1 924 029 tonnes et 735 222 livres ; — 1894. 2 235 912 tonnes et 763 629 livres ; — 1895, 2 173 253 tonnes et 709 751 livres. Les chiffres pour 1896 ne sont pas encore publiés. Commentant le bilan de la production du sel, la Chambre de commerce dit, dans son rapport pour l'exercice de 1896, que l'extension de la fabrication de la soude à l'ammoniaque a partiellement fermé aux producteurs de sel un important débouché. En général, le commerce du sel, en Angleterre, montre une augmentation ; la légère diminution, en 1896, étant due à des frêts exceptionnels.

L'exportation ainsi que le commerce côtier, pris ensemble, ont donné les résultats suivants pour les cinq dernières années : en 1892, 958 306 tonnes ; — 1893, 949 785 ; — 1894, 1 066 483 ; — 1895, 1 080 601 ; — 1896, 1 022 617.

Pendant cette période, on n'a découvert aucune roche nouvelle, si ce n'est la captation de sel lors de sondages pour charbon qui ont été faits dans l'île de Man. Nulle part, du reste, on ne constate une expansion notable à ce point de vue.

De temps en temps, des efforts ont été tentés dans l'Amérique du sud, en Espagne et ailleurs encore, d'utiliser les dépôts de sel depuis longtemps connus, mais qui, malheureusement, se trouvent loin d'un chemin de fer, éloignés d'une voie navigable et en dehors de tout centre ayant une importance commerciale quelconque. Dans le Royaume-Uni, il n'y a que peu de changements à signaler : quelques modifications seulement plus en rapport avec les conditions topographiques ou économiques.

Tous les districts salins du pays, et particulièrement les plus riches, ont été exploités à l'excès, de sorte qu'ils ont produit plus de sel que n'en demandaient le pays et l'étranger. Le résultat de cette manière de faire ne se fit pas attendre, les prix ont subi une baisse sensible.

L'Allemagne ayant, il y a quelques années, atteint les limites de sa consommation, a jeté l'excès de la production sur les marchés des pays limitrophes ainsi que, mais avec un moindre succès, dans les pays plus éloignés. Sa force réside dans les facilités et le bon marché de sa navigation intense et de ses ports d'embarquement. Les États-Unis, également, ont à lutter avec une production surpassant la demande.

La Mer Rouge a produit une assez grande quantité de sel qui est allé aux Indes. C'est un produit de qualité inférieure, mais, comme le sel de Hawburg, il est mélangé avec du sel d'Angleterre, et ainsi il est vendu à vil prix. Lorsque les frêts pour les pays orientaux sont à un niveau normal, et par conséquent le sel anglais également, il n'y a qu'une demande limitée pour ce produit inférieur.

Le gouvernement des Indes est armé de pouvoirs nécessaires pour restreindre la vente de ce mélange, mais jusqu'ici il n'est pas intervenu.

LE TABAC EN ALLEMAGNE

Cons. Reports, 1897.

La consommation du cigare subit, en Allemagne, un constant accroissement, pendant que l'usage de l'ancienne pipe en terre ou en porcelaine disparaît de plus en plus.

Rien que dans le grand duché de Bade, les fabricants de cigares ont dû engager, l'année dernière, 1 000 à 1 200 ouvriers de plus et les marchandises mises en dépôt en 1895 ont été écoulées ; même, à certains moments, la demande excédait l'offre. D'autre part, il y a, comme conséquence, un stock énorme de tabac pour pipes bien travaillé. Mais pendant que les classes moyennes, l'ouvrier et le paysan, abandonnent la pipe pour fumer le cigare, ce dernier, à son tour, est menacé par la cigarette et la pipe courte dont l'usage a été importé d'Angleterre.

D'après un rapport du consul général à Francfort, les fabricants allemands constatent avec mécontentement cette vogue de plus en plus grande pour les cigarettes étrangères.

C'est ainsi que l'importation qui, en 1893, n'était que de 44 900 kilogrammes, atteignit, en 1895, le chiffre de 161 800 kilos et elle était de 171 700 kilos pour les sept premiers mois de 1896. La valeur des produits importés surpasse six ou sept fois celle des produits exportés et elle représente sensiblement la moitié de la valeur des cigarettes fabriquées en Allemagne. La France envoie tous les ans de grandes quantités de cigarettes, et les cigarettes importées de la Turquie, de la Grèce et de l'Herzégovine sont en progression constante. Il est certain que l'importation anglaise pourrait augmenter également ; déjà, d'ailleurs, elle gagne du terrain lentement, mais incessamment. A Francfort on consomme de grandes quantités de tabac anglais et ce sont surtout les classes aisées qui en usent.

Le consul Oppenheimer est d'avis que les fabricants de tabac et de pipes anglais pourraient nouer des relations commerciales avec un grand nombre de places allemandes.

Il est vrai que les pipes en bois qui ont, dans ces derniers temps, presque entièrement remplacé les pipes en terre et en porcelaine sont fabriquées en Allemagne même, mais elles sont achevées en Angleterre, les bonnes qualités surtout, et celles-ci constituent un article de vente facile.

Une attention considérable a été récemment apportée en Allemagne, aux perfectionnements à introduire dans la culture du tabac. Le tabac est connu en Europe depuis trois siècles, et toujours il a été considéré comme une plante annuelle. La graine est semée en terre chaude, elle y germe et quand la plante a acquis un certain développement elle est transplantée en terre ouverte. La récolte a lieu au moment où les feuilles ont atteint le développement voulu. Toute la culture est basée sur l'opinion que le tabac est une plante annuelle, ne pouvant passer l'hiver et devant, dès lors, être semée tous les ans. Mais il semble maintenant que les cultivateurs et les botanistes ont été induits en erreur.

Guillaume Daroézi, éditeur d'un journal spécial à Budapesth, a prouvé que le tabac est une plante vivace et, comme telle, il peut croître des années entières et produire des feuilles nouvelles tous les ans. Dans le cas où les feuilles de seconde année conviendraient comme tabac à fumer, cette découverte serait à même de simplifier la longue et dispendieuse méthode de culture actuellement suivie. Au lieu de transplanter les semis tous les deux ans ou plus souvent encore, on pourrait planter directement en terre ouverte. Il n'est pas encore bien prouvé que cette particularité peut s'appliquer également au climat allemand. Deux fabricants de tabac allemands ont cultivé du tabac comme plants d'ornementation des années entières, et l'un d'eux est actuellement en possession d'une plante âgée de sept ans. Ces fabricants sont cependant d'avis que ces plantes vivaces ne produisent que des petites feuilles, de sorte que la valeur d'une plante qui traverse l'hiver ne serait qu'imaginaire au point de vue de l'utilisation de ses feuilles comme tabac à fumer. Daroézi est d'un avis opposé. Il croit que les petites feuilles sont une conséquence de conditions climatériques défavorables, peut-être cette circonstance tient-elle aussi à la variété de la plante employée ; il affirme avoir obtenu, en Hongrie, de bonnes feuilles parfaitement utilisables, même la seconde année. Quoiqu'il en soit de ces opinions contraires, tous les observateurs sont unanimes à croire à la possibilité d'accroître la production du tabac par des semis de plantes vivaces. Cette observation est de la plus haute importance ; il serait possible de protéger les racines des plantes coupées contre les atteintes de la gelée en les recouvrant jusqu'au printemps suivant ; elles germeraient alors et les plantules pourraient être repiquées.

On pourrait par conséquent reculer la récolte du tabac à une époque de l'année plus propice, ce qui aurait une importance capitale : le tabac cueilli et séché dans des conditions climatériques et atmosphériques plus favorables serait probablement de qualité bien meilleure que jusqu'à présent.

LE PÉTROLE AU JAPON

Cons. Reports, 1897.

Les sondages de pétrole ont pris, dans ces derniers temps, une notable extension au Japon. En 1893, les districts pétrolifères mis en exploitation étaient au nombre de 199 avec un débit global de 3 320 707 gallons. Quatorze de ces districts ont produit au-delà de 400 000 gallons par district et par an.

En 1889, le débit total était de 2 218 679 gallons, ce qui fait qu'il a subi, pendant la courte période de quatre à cinq ans, une augmentation de plus de 50 %. M. Robert P. Porter, ancien chef du onzième recensement des Etats-Unis, après avoir fait une enquête sur les industries du Japon, constate que les principaux districts pétrolifères sont : Hokkaido, Ugo, Echigo, Shimane et Fotomi. C'est à Echigo que revient la première place avec une production atteignant 90 % de la totalité fournie par le pays entier. Après Echigo, mais avec une production beaucoup plus faible, vient Totomi dont le débit annuel atteint environ 120 000 gallons. Hokhaido, Shimane et Ugo fournissent moins de 5 000 gallons chacun. Les districts pétrolifères abondent dans la province d'Echigo ; il y en a au-delà d'une trentaine, mais trois localités seulement sont réputées et elles possèdent quatre-vingts puits environ, dont le plus profond a 756 pieds. Leur débit journalier dépasse 18 000 gallons. Dans une autre localité importante, où le procédé de sondage américain est en vigueur, il existe une cinquantaine de puits fournissant ensemble environ 4 000 gallons par jour. Le puits le plus profond y atteint 1 800 pieds. Le pétrole mis à jour à Hokkaido, Ugo et Shimane est plus dense, tandis que celui provenant d'Echigo a une densité variable ; l'huile produite à Amase, où l'on suit la méthode américaine, est claire et constitue la meilleure qualité. La principale raison de l'augmentation de la production annuelle réside dans la découverte, en 1890, d'un nouveau puits, Echigo, situé à proximité de la ville de Hagaoka ; cette augmentation est due également à l'introduction de la méthode américaine.

Il est permis d'admettre que le dépôt doit être énorme, vu la faible profondeur des puits qui ont généralement moins de six cents pieds (il n'en existe qu'un ou deux profonds de 1 600 pieds) et à en juger par les expériences qui ont été faites dans les districts occidentaux. L'introduction de plus en plus large des procédés américains marquera une date dans les annales de cette industrie.

THÉ ET TABAC DU CAUCASE

Journ. of the Soc. of Arts, 1897, p. 1026.

La culture du thé prend, au Caucase, d'année en année, une extension plus considérable. Des échantillons de thé provenant des plantations de Chakva, et appartenant aux domaines impériaux, à MM. K. et S. Popoff et au colonel A. A. Solovlzoff ont été exposés l'année dernière à Nijni-Novgorod.

Le consul britannique à Batoum rapporte que, de l'avis de personnes compétentes, la culture du thé est appelée à se développer, malgré que les révoltes soient encore presque nulles, et on espère que le thé russe constituera un important article pour les transactions de ce pays.

Le tabac est principalement cultivé dans les régions

de Soukhoum et de Tchernomoria, surtout par les Arméniens et les Grecs des vilayets de Samsoun et de Trébizonde. Le terrain par eux choisi pour la culture du tabac est un terrain vierge, débarrassé de broussailles et riche en matières organiques et minérales ; il donne d'abondantes récoltes. Après une production de deux ou trois ans, ce terrain est abandonné pour la culture du tabac, il est ensemencé de maïs et les planteurs de tabac préparent de nouvelles récoltes. La récolte moyenne est de 70 à 80 pouds par dessiatine.

Le sol n'est point enrichi, attendu qu'il existe de grandes étendues de terrain disponible que les planteurs peuvent toujours obtenir en fermage. Mais le sol des pépinières exige du fumier et beaucoup de soins. C'est pour cette raison qu'on choisit un terrain bien abrité. Les semences sont importées de Turquie. Les jeunes plantes sont transplantées, l'année suivante, en avril et en mai. La plante fleurit vers juin ou juillet, et la récolte des feuilles commence vers la fin de juillet pour se continuer jusqu'en novembre. Les feuilles sont alors soumises au séchage, opération qui dure environ trois semaines.

TABAC JAPONAIS

Journ. of. the Soc. of Arts, 1897, p. 1054.

Le tabac est cultivé, sur une plus ou moins grande échelle, dans chaque province du Japon. Ce fait provient de ce que, du temps de la féodalité, chaque lo-

calité devait subvenir elle-même à tous ses besoins et, cette coutume se perpétuant à travers les siècles, il en résulte qu'une rationnelle division du travail n'est pas encore bien développée et, encore aujourd'hui, les différentes régions se suffisent à elles-mêmes.

Les terrains cultivés avaient, en 1894, une superficie de 87 451 acres et ont produit 77 595 206 livres de tabac, soit 888 livres par acre. Mais, dans ces derniers temps, la superficie des terrains cultivés a subi une diminution dans les régions industrielles, telles que Gumba, Nagano, etc., tandis que dans les régions réputées pour la bonne qualité de leurs tabacs, la culture de ce produit va en augmentant.

Cette circonstance semble prouver que la division du travail commence à s'implanter dans les différentes provinces. Voici, selon le dernier relevé de 1894, les principales provinces productrices de tabac : Haraki avec 7 490 123 livres ; Kagoshima, 5 462 417 livres ; Tukushima, 5 388 174 livres ; Tokushima, 4 948 423 livres ; Okayama, 4 370 480 livres et Tochiki, 1 164 161 livres.

Le tabac japonais est exporté tant en feuilles que sous forme de cigarettes ; l'Angleterre est le principal acheteur des feuilles, tandis que la Corée et la Chine s'approvisionnent de cigarettes en quantités plus grandes qu'aucun autre pays. Le tabac en feuilles produit au Japon est si bien desséché que la marchandise importée, déjà suffisamment lourde, est encore augmentée de poids par absorption d'eau, ce qui constitue, dans ces conditions, un profit licite. On peut lui incorporer jusque 40 à 50 % de son poids d'eau et le produit ainsi travaillé peut être vendu à bas prix.

Toutes choses égales, la feuille japonaise étant plus grande et plus mince que la feuille de manille est tout à fait propre à enrober les cigares. Au point de vue de la manufacture, Nagasaki, Kanagawa, Oita, Tokushima et Havaki sont les principales provinces.

LA PRODUCTION DU SUCRE EN RUSSIE

(Sugar Cane, 1897, n° 339)

Pour l'année 1896 (chiffres révisés) la consommation locale s'est élevée à 441 001 tonnes. La réserve, fixée par le gouvernement, était de 40 101 tonnes et la réserve volontaire de 72 362 tonnes. Les exportations se sont élevées à 149 482 tonnes pour l'Europe et 29 655 tonnes pour l'Asie. La production totale du sucre en Russie pour l'année 1896 s'élève donc à 732 601 tonnes.

Pour la campagne 1896-1897 on compte sur 235 usines en marche, la consommation locale est évaluée à 483 872 tonnes, la réserve du gouvernement à 40 322 tonnes, la réserve volontaire à 86 012 tonnes et les exportation à 153 226 tonnes.

La quantité de betteraves correspondant à cette production atteint 5 727 632 tonnes. La superficie cultivée était de 867 881 acres, ce qui correspond à un rendement de 6 600 kilogrammes par acre.

Le cours moyen du sucre sur le marché de Kieff en 1896 a été de 760 francs la tonne livrée en gare.

Le cours moyen du même sucre à Londres était, à cette époque, de 277 francs la tonne.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1897)

TABLE DES AUTEURS